

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----|-------------|-----------------------|----|-------------|-----------------------|----|-------------|-----------------------|----|-------------|-----------------------|----|-------------|-----------------------|----|-------------|-----------------------|----|------------|----------------------|----|------------|----------------------|----|------------|----------------------|----|-------------|----------------------|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (51) 国際特許分類6 B01J 35/02 | A1 | (11) 国際公開番号 WO97/00134 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | (43) 国際公開日 1997年1月3日(03.01.97) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01669 (22) 国際出願日 1996年6月18日(18.06.96)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table><tr><td>特願平7/175422</td><td>1995年6月19日(19.06.95)</td><td>JP</td></tr><tr><td>特願平7/349334</td><td>1995年12月20日(20.12.95)</td><td>JP</td></tr><tr><td>特願平7/349335</td><td>1995年12月20日(20.12.95)</td><td>JP</td></tr><tr><td>特願平7/349336</td><td>1995年12月20日(20.12.95)</td><td>JP</td></tr><tr><td>特願平7/349337</td><td>1995年12月20日(20.12.95)</td><td>JP</td></tr><tr><td>特願平7/349338</td><td>1995年12月20日(20.12.95)</td><td>JP</td></tr><tr><td>特願平7/353742</td><td>1995年12月28日(28.12.95)</td><td>JP</td></tr><tr><td>特願平8/34350</td><td>1996年1月29日(29.01.96)</td><td>JP</td></tr><tr><td>特願平8/52469</td><td>1996年2月15日(15.02.96)</td><td>JP</td></tr><tr><td>特願平8/63673</td><td>1996年2月26日(26.02.96)</td><td>JP</td></tr><tr><td>特願平8/150115</td><td>1996年5月21日(21.05.96)</td><td>JP</td></tr></table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</p> | | 特願平7/175422 | 1995年6月19日(19.06.95) | JP | 特願平7/349334 | 1995年12月20日(20.12.95) | JP | 特願平7/349335 | 1995年12月20日(20.12.95) | JP | 特願平7/349336 | 1995年12月20日(20.12.95) | JP | 特願平7/349337 | 1995年12月20日(20.12.95) | JP | 特願平7/349338 | 1995年12月20日(20.12.95) | JP | 特願平7/353742 | 1995年12月28日(28.12.95) | JP | 特願平8/34350 | 1996年1月29日(29.01.96) | JP | 特願平8/52469 | 1996年2月15日(15.02.96) | JP | 特願平8/63673 | 1996年2月26日(26.02.96) | JP | 特願平8/150115 | 1996年5月21日(21.05.96) | JP | 阿部真治(ABE, Shinji)[JP/JP] 吉本哲夫(YOSHIMOTO, Tetsuo)[JP/JP] 深山重道(FUKAYAMA, Shigemichi)[JP/JP] 〒250-02 神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 東海裕作(TOKAI, Yusaku) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP) |
| 特願平7/175422 | 1995年6月19日(19.06.95) | JP | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平7/349334 | 1995年12月20日(20.12.95) | JP | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平7/349335 | 1995年12月20日(20.12.95) | JP | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平7/349336 | 1995年12月20日(20.12.95) | JP | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平7/349337 | 1995年12月20日(20.12.95) | JP | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平7/349338 | 1995年12月20日(20.12.95) | JP | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平7/353742 | 1995年12月28日(28.12.95) | JP | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平8/34350 | 1996年1月29日(29.01.96) | JP | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平8/52469 | 1996年2月15日(15.02.96) | JP | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平8/63673 | 1996年2月26日(26.02.96) | JP | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平8/150115 | 1996年5月21日(21.05.96) | JP | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | (81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| (54) Title : PHOTOCATALYST-CARRYING STRUCTURE AND PHOTOCATALYST COATING MATERIAL | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>(54) 発明の名称 光触媒担持構造体および光触媒コーティング剤</p> <p>The diagram illustrates a cross-section of the photocatalyst-carrying structure. It consists of three distinct horizontal layers. The bottom layer is labeled '1. 担体' (carrier). The middle layer is labeled '2. 接着層' (adhesive layer). The top layer is labeled '3. 光触媒層' (photocatalyst layer). Arrows point from the labels to their respective layers.</p> <p>1 ... carrier 2 ... adhesive layer 3 ... photocatalyst layer</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| (57) Abstract | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>A photocatalyst-carrying structure comprising a photocatalyst layer, a carrier and an adhesive layer present between the photocatalyst layer and the carrier, wherein the adhesive layer is made of a silicon-modified resin, a polysiloxane-containing resin or a colloidal silica-containing resin and the photocatalyst layer is made of a composite comprising a metal oxide or hydroxide gel and a photocatalyst; and a photocatalytic coating material for producing the above structure, comprising a silicon compound, at least one metal oxide or metal hydroxide sol, and at least one photocatalyst powder or sol.</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

(57) 要約

本発明は、光触媒を担持した構造体において、光触媒層と担体との間に接着層を設けた構造を有し、接着層として、シリコン変性樹脂、ポリシロキサン含有樹脂、又は、コロイダルシリカ含有樹脂を使用し、光触媒層として、金属の酸化物ゲルもしくは金属の水酸化物ゲルと光触媒からなる複合体である光触媒担持構造体を提供する。更にシリコン化合物、金属の酸化物と金属水酸化物ゾルの少なくとも1種と、光触媒の粉末とゾルの少なくとも1種を含有する、光触媒担持構造体を製造するための光触媒コーティング剤を提供する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

| | | | | | | | |
|----|--------------|-----|-------------|----|-------------|----|------------|
| AL | アルバニア | DE | ドイツ | LI | リヒテンシュタイン | PL | ポーランド |
| AM | アルメニア | DK | デンマーク | LC | セントルシア | PT | ポルトガル |
| AT | オーストリア | EES | エストニア | LK | スリランカ | RO | ルーマニア |
| AU | オーストラリア | ES | スペイン | LR | リベリア | RU | ロシア連邦 |
| AZ | アゼルバイジャン | FI | フィンランド | LS | レソト | SD | スードアン |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | FR | フランス | LT | リトアニア | SE | スウェーデン |
| BB | バルバドス | GA | ガボン | LU | ルクセンブルグ | SG | シンガポール |
| BE | ベルギー | GB | イギリス | LV | ラトヴィア | SI | スロヴェニア |
| BF | ブルキナ・ファソ | GE | グルジア | MC | モナコ | SK | スロヴァキア |
| BG | ブルガリア | GN | ギニア | MD | モルドバ共和国 | SN | セネガル |
| BR | ベナン | GR | ギリシャ | MG | マダガスカル | SZ | スワジ兰 |
| BY | ブラジル | HU | ハンガリー | MK | マケドニア旧ユーゴスラ | TD | チャド |
| CA | ペラルーシ | IE | アイルランド | VI | トイア共和国 | TG | トーゴ |
| CF | カナダ | IL | イスラエル | ML | マリ | TJ | タジキスタン |
| CG | 中央アフリカ共和国 | IS | アイスランド | MN | モンゴル | TM | トルクメニスタン |
| CH | コング | IT | イタリア | MR | モーリタニア | TR | トルコ |
| CI | スイス | JP | 日本 | MW | マラウイ | TT | トリニダード・トバゴ |
| CM | コート・ジボアール | KE | ケニア | MX | メキシコ | UA | ウクライナ |
| CN | カメルーン | KG | キルギスタン | NE | ニジニノヴォgorod | UG | ウガンダ |
| CZ | 中国 | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | NL | オランダ | US | アメリカ合衆国 |
| | キューバ | KR | 大韓民国 | NO | ノールウェー | UZ | ウズベキスタン |
| | チエコ共和国 | KZ | カザフスタン | NZ | ニュージーランド | VN | ヴィエトナム |



明 細 書

光触媒担持構造体および光触媒コーティング剤

技術分野：

本発明は、防汚、浄水、脱臭、殺菌、排水処理、水分解、藻の成育抑制及び各種化学反応等に用いられる光触媒を担持した構造体に関する。

背景技術：

紫外線のエネルギーによって、水の分解、脱臭、殺菌、水の浄化、排水処理等の各種の化学反応を進行させる光触媒として、n型半導体の酸化チタンが知られている。光触媒を粉末状もしくは溶液に懸濁させた形で使用した方が一般的に触媒活性が高いと言われているものの、実用的には何らかの担体上に担持した形で使用せざるを得ない場合が多い。光である紫外線のエネルギーを有効に利用するためには、担体の形状は光の照射面積を広く取ることが可能な紙状やシート状にする方が有利であり、しかも光触媒により化学反応を起こさせたい反応物との接触面積を大きくするためには、その表面が多孔質構造である方が好ましい。

光触媒を担持する担体材質は種々提案されており、例えば、(A) ニトロセルロース、ガラス、ポリ塩化ビニル、プラスチック、ナイロン、メタクリル樹脂、ポリプロピレン等光透過性物質(特開昭62-66861)、(B) ポリプロピレン繊維、セラミック(特開平2-68190)、(C) ガラス、セラミック、ナイロン、アクリル、ポリエステル(特開平5-309267)等がある。

しかし、これらの材質の中で有機物を主体とするものは、光触媒を担持するとその触媒作用により有機物が分解されたり劣化したりすることが報告されており、耐久性に問題があった(大谷文章、高分子加工42巻、5号、P18(1993)、清野 学著、"酸化チタン"技報堂、P165)。

また、担体材料がガラスやセラミック等の無機物の場合であっても、光触媒を

担持するために有機高分子樹脂を接着剤に用いると光触媒粒子表面が樹脂により被覆されるために触媒活性が低下するばかりか、この樹脂が光触媒作用により分解劣化を起こして光触媒が剥離するなど、耐久性にも問題が生じた。

そこで、担体材料が耐熱性の無機物の場合には、有機物が全く残存しないスパッタリング法（特開昭60-044053）、有機チタネートの塗布－焼成法（特開昭60-118236）やチタニアゾルの吹き付け－焼成法（特開平5-253544）等の方法が採用されている。

しかし、これらの方法は、担体上での光触媒粒子の生成、結晶化及び担体との接着性を持たせるために、高温度での焼成が必要であり、大面積の担持ができるにくいばかりか、製造コストが非常に高いと言う問題があった。

一方、光触媒をガラス繊維紙に担持するために、接着剤として金属酸化物ゾルを用いる方法（特開平5-309267）が提案されている。

しかし、シリカゾル等の金属酸化物ゾルの接着力はファン・デア・ワールス力によるものである為に非常に弱く（ファインセラミックス 第1巻 p216～223 1980）、接着性、耐久性が不十分であり、また、高温度での焼き付け処理が必要であったりして、熱分解を起こしやすい汎用樹脂を含む全ての担体に適用できるものではなかった。

また、光触媒粉末をシリカや粘土鉱物等の金属酸化物ゲルに担持した例においては、担体の吸着剤としての効果によりプロピオンアルデヒドガスの光触媒分解反応が促進されたとした報告がある（シンポジウム“光触媒反応の最近の展開”予稿集、1994、光機能材料研究会、2-11、p. 39）。

しかしながら、こうした金属酸化物ゲルの中に均一に分散させた光触媒を高い触媒活性を維持したまま、接着性及び耐久性に優れた担持体を得たと言う報告は皆無であった。

さらに、光触媒をフッ素樹脂で固定化する方法も提案されている（特開平6-315614）。しかし、フッ素樹脂は高価であるばかりか、光触媒粒子を強固に接着するためには、触媒粒子表面の多くをフッ素樹脂で覆ってしまうことが必

要で、結果、触媒活性は、粉末時に比べて低下してしまうと言う問題があった。光触媒をフッ素樹脂やポリオルガノシロキサン等の難分解性接着剤と混合して基体に担持しようと試みた例（E P - 0 6 3 3 0 6 4）があるが、接着性や長期耐久性等の実用上の課題の解決には不十分なものである。

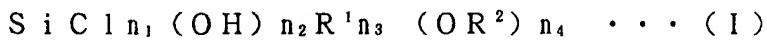
上述のように、光触媒を担体上に担持するために解決しなくてはならない課題として、1) 光触媒と担体との接着性が良好であること、2) 光触媒活性が担体上へ担持されることにより低下しないこと、3) 担持した光触媒によって担体及び接着剤が劣化せず長期にわたって強度を維持し、耐久性と触媒活性を保っていること、の3点が挙げられる。更に高温多湿の環境で使用する場合には、例えば沸騰水中に浸漬した後の付着性が優れていることが要求される。

また、光触媒を担体へ担持するための光触媒コーティング剤に要求される特性として、最低でも1ヶ月望ましくは3ヶ月以上保存しても粘度増加や粒子沈降がない光触媒塗布液が必要である。また、実用製品へ光触媒をコートした時に光触媒作用を低下させることなく担持させることも必要である。

本発明者らは、光触媒層と担体との間に特定の接着層を設け、下地の担体を光触媒作用による劣化から保護する作用と光触媒層を担体に強固に接着させる作用、及び接着層自身が光触媒作用による劣化を受けにくいものとすることにより、初めて光触媒を担体に強固に接着させ得ることを見出し、上記課題を解決するに至った。

発明の開示：

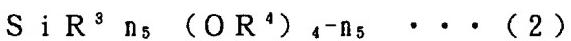
本発明者らは、接着層の材質としてシリコン含有量2～60重量%のアクリルシリコン樹脂、エポキシシリコン樹脂等のシリコン変性樹脂、コロイダルシリカを5～40重量%含有する樹脂、又は一般式(1)



(式中、R¹は(アミノ基、カルボキシル基、または、塩素原子で置換されてもよい)炭素数1～8のアルキル基、R²は炭素数1～8のアルキル基もしくはア

ルコキシ基で置換された炭素数1～8のアルキル基を表し、 n_1 は0から2の整数を表し、 n_2 及び n_3 は0から3の整数をそれぞれ表し、 n_4 は2から4の整数を表し、かつ $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 4$ を示す]で表される化合物の重縮合反応生成物であるポリシロキサンを3～60重量%含有する樹脂が光触媒を強固に接着し、担体を光触媒から保護するのに適当であることを見出し、本発明を完成するに至った。

更に、本発明者らは、光触媒コーティング剤に要求される上述の課題を解決するため、一般式(2)



(但し、式中、 R^3 は(アミノ基、塩素原子、若しくはカルボキシル基で置換されてもよい)炭素数1～8のアルキル基を表し、 R^4 は炭素数1～8のアルキル基またはアルコキシ基で置換された炭素数1～8のアルキル基を表し、 n_5 は0, 1, 2, 3のいずれかの数を表す。)で表されるアルコキシラン類またはそれらの加水分解生成物の1種または2種以上を0.001～5重量%、金属の酸化物および/または水酸化物のゾルを固型分として0.1～30重量%、並びに光触媒の粉末および/またはゾルを固型分として0.1～30重量%を含有した光触媒塗布液が、長期にわたり安定で粘度増加や粒子沈降がないことを見い出し本発明を完成した。

また、本発明者らはこの光触媒担持構造体及び光触媒コーティング剤が、ガラス、プラスチック、金属、布帛、木質材料などの担体素材に担持可能で、レンズ、粘着フィルム、ブラインド、不織布、木質ドアなどにも本発明による光触媒コーティング剤による塗布が可能であることを見出した。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、光触媒担持構造体の接着層に使用する樹脂は、シリコン含有量2～60重量%のアクリルーシリコン樹脂、エポキシシリコン樹脂等のシリコン変性樹脂、コロイダルシリカを5～40重量%含有する樹脂、およびポリシロキサンを3～60重量%含有する樹脂の中から選ばれる。

シリコン含有量が 2 重量%未満のアクリルーサイリコン樹脂等のシリコン変性樹脂、ポリシロキサン含有量が 3 重量%未満の樹脂やコロイダルシリカ含有量が 5 重量%未満の樹脂では光触媒層との接着が悪くなり、また、接着層が光触媒により劣化し、光触媒層が剥離し易くなる。一方、シリコン含有量 60 重量%を超えるアクリルーサイリコン樹脂等のシリコン変性樹脂では、接着層と担体との接着が悪く、また、接着層の硬度が小さくなるために耐摩耗性が悪くなる。

また、ポリシロキサン含有量が 60 重量%を超える樹脂やコロイダルシリカ含有量が 40 重量%を超える樹脂では、接着層が多孔質となったり、下地の担体が光触媒により劣化し、また、担体と接着層との間の接着性が悪くなり、共に光触媒は担体より剥離し易くなる。

接着層樹脂がアクリルーサイリコン樹脂やエポキシシリコン樹脂等のシリコン変性樹脂の場合のシリコンの樹脂への導入方法は、エステル交換反応、シリコンマクロマーや反応性シリコンモノマーを用いたグラフト反応、ヒドロシリル化反応、ブロック共重合法等種々あるが、本発明ではどのような方法で作られた物でも使用することができる。

シリコンが導入される樹脂としては、アクリル樹脂やエポキシ樹脂が成膜性、強韌性、担体との密着性の点で最も優れているが、アルキッド樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等のような物でも使用できる。これらの樹脂は、溶剤に溶けたタイプであってもエマルジョンタイプであってもどちらでも使用することができる。また、架橋剤などの添加物が含まれていても何等問題はない。

接着層樹脂がポリシロキサンを含有し、そのポリシロキサンが炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物からの生成物である場合に、接着性及び耐久性がより向上した担持構造を得ることができる。シリコンアルコキシドのアルコキシ基の炭素数が 6 以上であると、高価であり、しかも、加水分解速度が非常に遅いので、樹脂中で硬化させるのが困難になり、接着性や耐久性が悪くなる。

部分的に塩素を含んだシリコンアルコキシドを加水分解したポリシロキサンを

使用することもできるが、塩素を多量に含有したポリシロキサンを使用すると、不純物の塩素イオンにより、担体が腐食したり、接着性を悪くする。

ポリシロキサンの樹脂への導入方法としては、シリコンアルコキシドモノマーの状態で樹脂溶液へ混合し、接着層形成時に空気中の水分で加水分解させる方法、前もって、シリコンアルコキシドを部分加水分解した物を樹脂と混合し、更に、保護膜形成時に空気中の水分で加水分解する方法等種々あるが、樹脂と均一に混合できる方法ならどのような方法でも良い。また、シリコンアルコキシドの加水分解速度を変えるために、酸や塩基触媒を少量添加しても構わない。

ポリシロキサンが導入される樹脂としては、アクリル樹脂、アクリルーシリコン樹脂、エポキシシリコン樹脂、シリコン変性樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂等が使用できるが、アクリルーシリコン樹脂やエポキシシリコン樹脂を含むシリコン変性樹脂が耐久性の点で最も優れている。

接着層が、コロイダルシリカを含有する樹脂の場合、そのコロイダルシリカの粒子径は10 nm以下が好ましい。10 nm以上になると、接着層中の樹脂は光触媒により劣化し易くなるばかりか、光触媒層と接着層との接着も悪くなる。このコロイダルシリカを樹脂に導入する方法としては、樹脂溶液とコロイダルシリカ溶液を混合後、塗布、乾燥して接着層を形成する方法が最も簡便であるが、コロイダルシリカを分散した状態で、樹脂を重合し、合成したものを塗布、乾燥して使用しても良い。また、コロイダルシリカと樹脂との接着性および分散性を良くするために、シランカップリング剤でコロイダルシリカを処理して用いることもできる。

コロイダルシリカが導入される樹脂としては、アクリル樹脂、アクリルーシリコン樹脂、エポキシシリコン樹脂、シリコン変性樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂等を例示することができるが、アクリルーシリコン樹脂やエポキシシリコン樹脂を含むシリコン変性樹脂が最も耐久性の点で優れている。

コロイダルシリカは、珪酸ナトリウム溶液を陽イオン交換することにより作られるシリカゾルであっても、シリコンアルコキシドを加水分解して作られるシリカゾルであっても、どのような物でも使用することができる。

また、接着層樹脂に光触媒作用による劣化を抑える目的で、光安定化剤及び／又は紫外線吸収剤等を混合することにより耐久性を向上させることができる。使用できる光安定化剤としては、ヒンダードアミン系が好ましいが、その他の物でも使用可能である。紫外線吸収剤としてはトリアゾール系などが使用できる。添加量は、樹脂に対して 0.005 wt % 以上 10 wt % 以下、好ましくは 0.01 wt % 以上 5 wt % 以下である。なお、接着層の表面をシラン系若しくはチタン系カップリング剤で処理すると光触媒層との接着性が向上することがある。

接着層を担体に担持する方法としては、樹脂溶液を印刷法、シート成形法、スプレー吹き付け法、ディップコーティング法、スピンドルコーティング法等でコートし、乾燥する方法が使用できる。乾燥する温度は、溶媒や樹脂の種類によって異なるが、一般的に 150 °C 以下が好ましい。接着層の厚さは、0.1 μm 以上であれば光触媒層を強固に接着し耐久性の高い光触媒担持構造体とすることが可能である。また、グラビア印刷法などの短時間で接着層を乾燥硬化させが必要な塗布法の場合は、シリコン系などの硬化剤を接着層固形分に対し、必要な硬化速度に応じて 0.1 ~ 10 重量 % 添加することも好ましく採用される。

光触媒層中の金属酸化物ゲルもしくは水酸化物ゲルは、光触媒粉末を固着し、接着層と強固に接着させる効果を有しており、実施例にも示す通りこの光触媒担持構造体は接着性、長期耐久性や耐候性に優れたものとなっている。この金属酸化物ゲルもしくは水酸化物ゲルは多孔質であることから吸着性を持っており、光触媒活性を高める効果もある。この金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルの光触媒層中の含有量は、25 ~ 95 重量 % が好ましい。25 重量 % 未満では、接着層との接着が不十分となり、95 重量 % を超えると、光触媒活性が不十分となる。

また、金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルの比表面積が好ましくは 15

0 °Cで乾燥後 $5\text{ }0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $1\text{ }0\text{ }0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上あると、接着性はより強固になり、触媒活性も向上する。

金属成分としては、珪素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、マグネシウム、ニオビウム、タンタラム、タンクステン、錫等の金属の酸化物ゲルもしくは水酸化物ゲルを好ましく例示することができる。

また、金属成分として、珪素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、ニオビウムの中から選ばれた2種以上の金属を含有する酸化物もしくは水酸化物ゲルを使用することにより、沸騰水に浸漬した後の光触媒層の付着性を高めることができ。耐沸騰水性に優れた金属成分の組み合わせの例としては、珪素-アルミニウム、珪素-チタニウム、珪素-ジルコニウム、珪素-ニオビウム、アルミニウム-チタニウム、アルミニウム-ジルコニウム、アルミニウム-ニオビウム、アルミニウム-タンタラム、チタニウム-ジルコニウム、チタニウム-ニオビウム、チタニウム-タンタラム、珪素-アルミニウム-ジルコニウム、珪素-アルミニウム-チタニウムなどが好ましく、更に好ましくは、珪素-アルミニウム、珪素-チタニウム、珪素-ジルコニウム、珪素-チタニウム-アルミニウム、珪素-アルミニウム-ジルコニウムなどの酸化物ゲルもしくは水酸化物ゲル等を挙げることができる。

これらの酸化物ゲルもしくは水酸化物ゲルの比表面積が $5\text{ }0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上あると、接着性が高く、触媒活性も向上し、沸騰水中に浸漬した後でも優れた接着性を有している。また、実際の使用に当たっては、ゲルを形成させるためのゾルを混合し乾燥して得られるゲルでも、共沈法などの方法で作られる複合酸化物ゲルを使用しても良い。光触媒との複合化には、ゲルとなる前のゾルの状態で均一混合するか、もしくは、ゾルを調製する前の原料の段階で混合するのが望ましい。

ゲルを調製する方法には、金属塩を加水分解する方法、中和分解する方法、イオン交換する方法、金属アルコキシドを加水分解する方法等があるが、ゲルの中に光触媒粉末が均一に分散された状態で得られるものであればいずれの方法も使用可能である。但し、ゲル中に多量の不純物が存在すると、光触媒の接着性や触

媒活性に悪影響を与えるので、不純物の少ないゲルの方が好ましい。

また、光触媒層中にシリコン変性樹脂あるいはシランカップリング剤を10～50重量%加えることによっても高い触媒活性を維持したまま、沸騰水中へ15分間浸漬した後でJIS K 5400に規定された碁盤目テープ法による付着性試験で評価点数が6点以上の優れた付着性のものを得ることができる。

光触媒層中に添加するシリコン変性樹脂あるいはシランカップリング剤は、沸騰水中での光触媒層の付着性を高める効果を有している。シリコン変性樹脂としては通常市販されているシリコン-アクリル系やシリコン-エポキシ系のものが使用可能であり、溶剤に溶解したものでもエマルジョンとなって水中に分散しているものでもいずれも使用可能である。また、シランカップリング剤としては、一般式： $RSi(Y)_3$ や $(R)_2Si(Y)_2$ （但し、Rは有機性官能基を、Yは塩素原子またはアルコキシ基を示す。）等で示されるものが使用可能である。前記一般式において、Rとしては、メチル基、エチル基、ビニル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピル基、 γ -クロロプロピル基、 γ -メルカプトプロピル基、 γ -アミノプロピル基、 γ -アクリロキシプロピル基などがあり、Yとしては塩素原子以外にメトキシ基、エトキシ基、 β -メトキシエトキシ基、 β -エトキシエトキシ基などのC₁～C₅のアルコキシ基のものがいずれも使用可能である。

シリコン変性樹脂あるいはシランカップリング剤の添加量は、固体分として光触媒層中に10～50重量%加えることが望ましい。10重量%未満では沸騰水試験後の付着性が低下し、50重量%より多量の添加では光触媒活性の低下が著しい。光触媒層中へのシリコン変性樹脂あるいはシランカップリング剤の添加方法としては、光触媒粉末やゾルの液中へ添加する方法や、光触媒とともに添加する金属酸化物ゲルを形成するための金属の酸化物もしくは水酸化物のゾル液中へ添加する方法など種々の方法が可能である。なお、エマルジョンタイプのシリコン変性樹脂を前記のゾル液中へ添加することは、光触媒活性を殆ど低下させることなく沸騰水中での光触媒層の付着性を著しく高めることができるので特に望ま

しい。

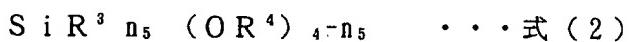
また、架橋剤などの添加物をシリコン変成樹脂あるいはシランカップリング剤に含めることもできる。

本発明に使用される光触媒は、粉末状、ゾル状、溶液状など、光触媒層の乾燥温度で乾燥した時に、接着層と固着して光触媒活性を示すものであればいずれも使用可能である。ゾル状の光触媒を使用する場合、粒子径が 20 nm 以下、好ましくは 10 nm 以下のものを使用すると、光触媒層の透明性が向上し、直線透過率が高くなるため、透明性を要求されるガラス基板やプラスチック成形体に塗布する場合に特に好ましい。また下地の担体に色や模様が印刷されたものの場合にこうした透明な光触媒層を塗布すると下地の色や柄を損なうことがない。

光触媒層中の光触媒としては、 TiO_2 、 ZnO 、 $SrTiO_3$ 、 CdS 、 GaP 、 InP 、 $GaAs$ 、 $BaTiO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 Fe_2O_3 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 NiO 、 Cu_2O 、 SiC 、 SiO_2 、 MoS_2 、 $InPb$ 、 RuO_2 、 CeO_2 など、及び、これらの光触媒に、 Pt 、 Rh 、 RuO_2 、 Nb 、 Cu 、 Sn 、 Ni 、 Fe などの金属及びそれらの金属の酸化物を添加したものが使用することができる。また、これらの光触媒に光触媒還元作用を利用して Pt 、 Rh 、 RuO_2 、 Nb 、 Cu 、 Sn 、 Ni 、 Fe などの金属を添加したものなども全て使用可能である。光触媒層中の光触媒の含有量は、多量なほど触媒活性が高くなるが、接着性の点から好ましくは 75 重量% 以下である。

本発明による光触媒塗布液は、シリコン化合物を 0.001% ~ 5 重量%、金属の酸化物および/または水酸化物のゾルを固型分として 0.1 ~ 30 重量%、及び光触媒の粉末および/またはゾルを固型分として 0.1 ~ 30 重量% を含有することを特徴とする。

本発明の光触媒層の塗布液中に添加するシリコン化合物としては、一般式(2)



(但し、式中、R³は(アミノ基、塩素原子、若しくはカルボキシル基で置換されてもよい)炭素数1～8のアルキル基を表し、R⁴は炭素数1～8のアルキル基またはアルコキシ基で置換された炭素数1～8のアルキル基を表し、n_sは0, 1, 2, 3のいずれかの数を表す。)で表されるアルコキシラン類またはそれらの加水分解生成物の1種または2種以上の混合物が使用可能である。一般式(2)において、R³としては、メチル基、エチル基、ビニル基、γ-グリシドキシプロピル基、γ-メタクリロキシプロピル基、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピル基、γ-クロロプロピル基、γ-メルカプトプロピル基、γ-アミノプロピル基、γ-アクリロキシプロピル基などがあり、-OR⁴としては、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロポキシ基、i-ブロボキシ基、n-ブトキシ基、β-メメトキシエトキシ基、β-エトキシエトキシ基、2-エチルヘキシロキシ基などのC₁～C₈のアルコキシ基のものが望ましい。一般式(2)で表されるシリコン化合物の例として、テトラメトキシラン、テトラエトキシラン、メチルトリメトキシラン、メチルトリエトキシラン、及び、それらの加水分解生成物の1種又は2種以上の混合物を好ましく挙げることができる。

光触媒層の塗布液中に上記のシリコン化合物を少量添加することにより、長期間保存しても粘度増加や粒子沈降の少ない安定な光触媒塗布液を得ることができ。シリコン化合物の添加量は、固体分として光触媒層の塗布液中に0.001～5重量%加えることが望ましい。0.001重量%未満では光触媒層塗布液の長期保存時の安定性が低下し、5重量%より多量の添加では光触媒活性の低下が著しい。光触媒層の塗布液中のシリコン化合物の添加方法としては、光触媒粉末もしくはゾルの液中へ添加する方法や、光触媒とともに添加する金属酸化物および/または水酸化物のゾルの液中へ添加する方法など種々の方法が可能である。また、部分加水分解されたシリコン化合物が添加されていても良い。この光触媒層の塗布液中に添加するシリコン化合物は、沸騰水中での光触媒層の付着性を高める効果も有するため、前述のシランカップリング剤等が添加されている場合はシリコン化合物の添加量を減らすことが可能である。

光触媒層の塗布液中に添加する金属の酸化物および／または水酸化物のゾルは、固型分として塗布液に対して0.1～30重量%、光触媒の粉末および／またはゾルは固型分として塗布液に対して0.1～30重量%をそれぞれ加えるのが望ましい。

金属酸化物および／または水酸化物のゾルは、0.1重量%以下の添加では、光触媒を基材に固着させる働きが乏しく、30重量%以上の添加では同時に加えられる光触媒の粉末および／またはゾルの量が少なくなつて光触媒活性が低下する。また、光触媒の粉末および／またはゾルの添加量が0.1重量%以下では光触媒活性が低く、30重量%以上では基材に固着させるための金属酸化物および／または水酸化物のゾルの量が少なくなるため剥離しやすくなる。

本発明の光触媒塗布液は、光触媒層と担体との間に接着層を設けるため、担体の上に塗布する接着層の塗布液を併用することもできる。接着層の塗布液としては、シリコン含有量2～60重量%のシリコン変性樹脂、ポリシロキサンを3～60重量%含有する樹脂やコロイダルシリカを5～40重量%含有する樹脂を樹脂固形分として1～50重量%含む溶液を使用することができる。

接着層の塗布液に使用される樹脂としては、前述の接着層に使用できる樹脂を単独もしくは混合して使用するのが良く、有機溶剤溶液としてもしくは水性エマルジョンとして、樹脂固形分1～50重量%の塗布液を使用するのが望ましい。樹脂固形分濃度が1%以下の塗布液では、接着層が薄くなり過ぎて光触媒層の接着が困難になり、樹脂固形分が50重量%以上の塗布液では、接着層が厚くなり過ぎて良好な塗膜にならないだけでなく、粘度が高くなり過ぎてハンドリングが困難になったりする。

光触媒層を接着層上へ形成するには、金属酸化物ゾルもしくは金属水酸化物ゾル液中に光触媒を分散した懸濁液を接着層を形成するのと同様のコート法でコートすることができる。金属酸化物ゾルもしくは金属水酸化物ゾルの前駆体溶液の状態で光触媒を分散し、コート時に加水分解や中和分解してゾル化もしくはゲル化させても良い。ゾルを使用する場合には、安定化のために、酸やアルカリの解

膠剤等が添加されていても良い。また、ゾル懸濁液中に光触媒に対し、5重量%以下の界面活性剤やシランカップリング剤などを添加して、接着性や操作性を良くすることもできる。光触媒層形成時の乾燥温度としては、担体材質及び接着層中の樹脂材質によっても異なるが、50°C以上200°C以下が好ましい。

光触媒層の厚みは、厚い方が活性が高いが、5μm以上になるとほとんど変わらなくなる。5μm以下でも、高い触媒活性を示し、しかも、透光性を示すようになり、触媒層が目立たなくなり好ましい。しかし、厚さが、0.1μm未満になると透光性は良くなるものの、光触媒が利用している紫外線をも透過してしまうために、高い活性は望めなくなる。光触媒層の厚さを0.1μm以上5μm以下にし、しかも、結晶粒子径が40nm以下の光触媒粒子および比表面積100m²/g以上の金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルを用いると、光触媒層と接着層の合計の波長550nmの全光線透過率は70%以上になる。波長550nmの全光線透過率が、70%以上になるように担持した構造体は、担体が透明な場合、透過した可視光線を照明として利用でき、また、担体が不透明な場合でも、担体上の柄を損なうことがないので装飾性の上でも有用となる。

担体の形状としては、フィルム状、板状、管状、繊維状、網状等どのような複雑な形状にでも、この接着層と光触媒層を設けた構造体は得られる。また、大きさは10μm以上であれば強固に担持することができる。担体材質として、担持する時に熱をかけられない有機高分子体や熱や水などで酸化腐食し易い金属にも、この接着層と光触媒層を設けた構造体は得られ、高触媒活性、高耐久性を示す。担体と接着層との密着性を良くするために、表面を放電処理やプライマー処理等をした担体を用いても良い。

本発明に示す光触媒を担持した構造体は、実施例にも示す通り、建築用塗料、壁紙、窓ガラス、ブラインド、カーテン、カーペット、照明器具、照明灯、ブラックライト、船底・漁網防汚塗料、水処理用充填剤、農ビフィルム、防草シート、包装資材等に使用できる。また、特に高温高湿の環境下でも使用可能な光触媒担持体とすることも可能である。

接着層と光触媒層を設けた本発明による構造体では、紫外線強度 3 mW/cm² のブラックライトの光を温度 40°C、相対湿度 90%のもとで 500 時間照射した後でも、JIS K 5400 の碁盤目テープ法による付着性が、評価点数 6 点以上を維持するような高耐久性を示す物も出来る。また、サンシャインウェザーメーターによる促進耐候性試験においても、試験時間 500 時間後でも、JIS K 5400 の碁盤目テープ法による付着性が、評価点数 6 点以上を維持するような優れた耐候性を示す物も得られている。更に、20°Cでの導電率が 200 μS/cm を示す沸騰水中に 15 分間浸漬した後の JIS K 5400 に規定された碁盤目テープ法による付着性が評価点数 6 点以上の高い耐沸騰水性を示す物も得られ、しかも何れの試料においても高い光触媒活性を示す物となっていることから、前述の種々の用途に対して十分な特性のものとすることができる。

担体として使用できるガラスの形状としては、板状、管状、球状、繊維状等どのような複雑な形状にでも、この接着層と光触媒層を設けたガラスは得られる。また、大きさは 10 μm 以上であれば強固に担持する事ができる。また、施工済の窓ガラス、ショーケース、めがね等用途によっては、加工済のガラスに処理することにより、本発明の光触媒担持ガラスとすることもできる。

本発明に示す光触媒を担持したガラスは、窓ガラス、計器用カバーガラス、照明器具、照明灯、ブラックライト、水処理用充填剤をはじめ、カメラ、眼鏡レンズ等、抗菌、脱臭、防汚等の効果を必要とするあらゆる使用場面に使用できる。

本発明に示す光触媒を担持したプラスチック成形体は、壁紙、内装用ボード、家具、電気機器、車輌用部品をはじめ、カメラ、メガネのレンズ等、抗菌、脱臭、防汚等の効果を必要とする多くの使用場面に使用できる。

プラスチック成形体の形状としては、フィルム状、板状、管状、球状、繊維状等どのような複雑な形状にでも、この接着層と光触媒層を設けたプラスチック成形体は得られる。また、大きさは 10 μm 以上であれば強固に担持する事ができる。また、施工済の建築資材、家庭電化製品、めがね等用途によっては、加工済のプラスチック成形体に処理することにより、本発明の光触媒担持プラスチック

成形体とすることもできるため、その応用範囲は極めて広いと言える。

本発明に用いられる布帛としては、毛、絹、綿、麻などの天然繊維、レーヨン、アセテートなどの再生繊維、ナイロン、アクリル、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニルなどの合成繊維、アラミドなどの耐熱性繊維の単独あるいは混紡繊維からなる織布、編布、不織布などを担体として用いることができる。また、シリコン系撥水剤、パーカルオロアルキルアクリレートなどのフッ素撥水剤、ジルコニウム塩系撥水剤、エチレン尿素系撥水剤などの撥水剤で処理された布帛、必要に応じて耐久性を向上させるためにエチレンイミン系、エポキシ系、メラミン系等の架橋剤を併用している撥水加工された布帛、ポリアミドとポリエステルのフィブリル化型複合繊維等からなる擬革、織布、不織布、編布等の基材にポリウレタン接着剤を介してポリウレタン樹脂層が形成されてなる合成皮革等を用いることもできる。また、傘、テント、バッグ等、加工済の布帛に処理することにより、本発明の光触媒担持布帛とすることもできる。

本発明に示す光触媒を担持した布帛は、抗菌、脱臭、防汚等の効果を必要とする多くの使用場面、たとえばカーテン、壁紙等のインテリア製品、テント、傘、テーブルクロス等の日用品、食品包装材等としてまた育苗シート等農業分野にも使用できる。

本発明に示す光触媒能を担持した金属としては、アルミニウム、鉄、銅等の単体金属の他、ステンレス、しんちゅう、黄銅、アルミ合金、チタン合金等の各種合金なども担体として使用可能である。また、使用する金属の形状、材質によっては、通常の塗料で塗装した金属シートや板、着色したカラー鋼板やカラーアルミサッシ等の上に本発明に係わる接着層と光触媒層を設けて光触媒担持体とすることができるこの場合、接着層および光触媒層の光透過率が高く透明であれば下地の塗料の色合いを損なうことがないので好ましい。

金属の形状としては、板状、管状、球状、繊維状、シート状等どのような複雑な形状にでも、この接着層と光触媒層を設けた金属は得られる。また、大きさは10ミクロン以上であれば強固に担持する事ができる。また、施工済の窓枠、家

具、ショーケース、めがねフレーム等用途によっては、加工済の金属に処理することにより、本発明の光触媒担持金属とすることもできる。

本発明に示す光触媒を担持した金属は、窓枠、家具、装飾品、内装パネル、外装パネル、水処理用充填剤をはじめ、ストレーナー、フィルター等、抗菌、脱臭、防汚等の効果を必要とする多くの使用場面に使用できる。

本発明による接着層と光触媒層を設けた木材および木質材料の形状としては、板状、板状、球状、シート状等どのような複雑な形状でも可能である。また、大きさは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば強固に担持する事ができ、施工済の壁、天井板、柱のほか、家具、木工細工等の加工済の木材および木質材料に処理することにより、本発明の光触媒担持木材および木質材料とすることもできる。

本発明に示す光触媒を担持した木材および木質材料は、建築用材、家具、木工品、インテリア材および内装材等、抗菌、脱臭、防汚等の効果を必要とする多くの使用場面に使用できる。

本発明による光触媒担持構造体を設けたプラスチックフィルムは、その防汚、抗菌、脱臭機能を活かして、光触媒を担持していない面に粘着剤を塗布したフィルムとすることで、自動車や各種輸送機器の窓ガラス、建築物の窓ガラス、冷凍・冷蔵ショーケースや温室などの内側に貼り付けることが可能になり、内部空間の微量有害物質の分解と、ガラス表面の汚染防止と破損時の飛散防止に有効な透視性の高いフィルムとすることが可能である。また、薄いプラスチックフィルムに本発明にかかる光触媒担持構造体を成膜したものは食品包装用のラップフィルムとしても使用可能である。このプラスチックフィルムに使用できる樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、フッ化エチレン-プロピレン共重合樹脂、フッ化エチレン-エチレン共重合樹脂等のフィルム状に成形加工した時に 550 nm の波長の光の直線透過率が 50% 以上である透明性の高い合成樹脂フィル

ムまたはシートがいずれも使用できる。また、壁紙や化粧シートなどの裏面に粘着層と剥離フィルムを設け表面に模様を印刷した不透明な素材の表面にも、本発明にかかる光触媒担持構造体は透明であるため下地の壁紙や化粧シートに印刷された柄や模様を損なうことがないので好ましく採用できる。

これらの合成樹脂フィルムまたはシートはその表面に表面処理を行って光触媒担持構造体の接着層の接着性をより向上させることができ、接着層を塗布する面をコロナ放電処理やUV-オゾン処理などによって表面を物理的に極微量酸化させたり、シリコン系などの表面処理剤を薄く塗布して接着層との馴染みを良くしたものも好ましく使用できる。更に、実施例にも示したようにこれらの基材の表面もしくは裏面に、熱線反射・遮蔽機能や紫外線反射・遮蔽機能を持たせるための薄膜を成膜することが可能で、防汚・抗菌・消臭機能を併せ持った熱線反射フィルムや紫外線カットフィルムとすることが可能になる上に、本発明による光触媒担持構造体は実施例にも示す通り極めて高い耐久性と光触媒活性を兼ね備えたものであるため、極めて付加価値の高い製品とすることができます。

上述の熱線反射機能を持たせるための方法としては、Al、Ag、Cu、Cr、Ni、Ti、ステンレス鋼、アルミ合金などの導電性の金属や酸化インジウム、酸化錫、酸化錫-酸化インジウム化合物などの導電性の金属酸化物をスパッタや真空蒸着などの物理的方法でフィルム表面に成膜する方法、導電性の金属酸化物の溶液やソル溶液を塗布乾燥したり、メッキ法やCVD法によってフィルム表面に成膜する方法、基材の樹脂中にそれらの熱線反射特性や熱線遮蔽特性を有する材料を混合させる方法など種々の方法が採用可能である。また、紫外線遮蔽機能を持たせる方法としては、ヒンダードアミン系や酸化チタンなどの紫外線吸収剤や反射剤をフィルムの表面に塗布して成膜する方法、紫外線吸収剤をあらかじめフィルム基材に添加混合しておく方法、など、種々の方法が採用でき使用目的と構造に応じて適宜方法を選択することができる。紫外線遮蔽剤や反射剤として酸化チタンを使用する場合は、本発明にも詳しく述べている通り酸化チタン単独では光触媒作用によって周囲の有機物が分解されるため、酸化チタンの表面を水ガラスなどで

薄くコーティングして光触媒活性をなくしたものを使用するのが望ましい。

また、これらの熱線反射機能を有する材料や紫外線遮蔽機能を有する材料を、フィルムの裏面に形成させる粘着剤層に添加混合してその効果を発現させることもでき、例えば”コンバーテック” 1996年3月号 pp 95 に記載されている紫外線遮蔽クリアコート剤などの材料が溶剤分散型であり使用可能である。粘着剤としては通常アクリル系やシリコン系などの粘着剤が使用されるが、各種の紫外線遮蔽剤や熱線遮蔽剤を粘着剤に添加可能である。この粘着剤は貼り替えの時の粘着剤の残存付着による汚れを考慮して強固な接着性を有する粘着剤の使用を避けるのが望ましい。粘着剤と剥離フィルムを光触媒担持フィルムに設ける方法としては、例えば溶液状の粘着剤をグラビア印刷によってフィルム裏面にコートした後、乾燥させて巻き取る際に剥離用のポリプロピレンフィルムをラミネートして巻き取るといった方法なども簡便で好ましく採用できる。

図面の簡単な説明：

第1図は本発明の光触媒担持構造体の断面の模式図である。

発明を実施するための最良の形態：

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

<評価試験法>

1) 光触媒活性の評価

大きさ 70 mm × 70 mm の光触媒を担持した試料を容積 4 L のパイレックス製ガラス容器中に設置した。この容器中に空気とアルデヒドの混合ガスを、アルデヒド濃度が 500 ppm になるように加えた。担持試料に紫外線強度 2 mW/cm² のブラックライト (FL 15 BL-B 松下電器(株)製) の光を 2 時間照射後、容器内部のアルデヒドガス濃度をガスクロマトグラフにより測定し、その減少量より光触媒活性を評価した。評価基準は、下記の通りとした。

| 2 時間照射後のアルデヒドガス濃度 | 評価 |
|-------------------|----|
| 50 ppm以下 | A |
| 50～200 ppm | B |
| 200～300 ppm | C |
| 300～450 ppm | D |
| 450 ppm以上 | E |

2) 付着性評価

JIS K 5400に規定する碁盤目テープ法試験により、付着性の評価を行った。切り傷の間隔を2mmとし、ます目の数を25コとした。評価点数は、JIS K 5400に記載の基準で行った。

3) 沸騰水中への浸漬試験

導電率が、170～230 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲の水道水を1000mlのパイレックスガラス製ビーカーに少量の沸石とともにに入れ、加熱沸騰後に70mm×70mmに切りだした試料全体が水中に沈むように市販のクリップで吊り下げる。15分間沸騰水中に漬けた後、室温下4時間放冷し乾燥させた後で2)に記載した付着性試験を行い、JIS K 5400に記載の基準により評価点数を求めた。

4) 全光線透過率

接着層及び光触媒層を担持する前の担体をリファレンスとして、担持した試料の波長550nmの全光線透過率を自記分光光度計（日立製作所製 U-400型）で測定した。

5) 耐久性評価

担持した試料にブラックライトで紫外線強度3mW/cm²の光を温度40°C

、相対湿度90%の恒温恒湿槽内で500時間照射後、2)に記載した付着性試験を行い、JIS K5400に記載の基準により評価点数を求めた。

6) サンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験

JIS K5400に規定されたサンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験を、スガ試験機(株)製WEL-SUN-HCH型を使用して、試験時間500時間、ブラックパネル温度63°C、120分サイクル、18分間降雨の条件で行った。試料3枚を促進耐候性試験にかけた後に、膨れ、割れ、はがれ、白化の有無及び表面の変化を、促進耐候性試験にかけない原状試験片と目視により比較し、次の評価基準で表明状態を評価した。

| 評価 | 判定基準 |
|-----|---------------------------------------------------|
| A : | 試料3枚ともにいずれも変化の認められない |
| B : | 試料1~2枚に僅かな変化が認められる |
| C : | 試料3枚ともに僅かな変化がみとめられるもの、あるいは試料1~2枚に明かに大きな変化が認められるもの |

また、試験後に2)に記載した付着性試験を行い、JIS K5400に記載の基準により評価点数を求めた。

7) 抗菌性評価試験方法

5cm角に切りだした試料を80%エタノールで消毒し150°Cで乾燥して滅菌後、予め前培養と希釀を行って菌濃度を 10^5 個/m¹に調節しておいた大腸菌の菌液を0.2m¹試料面に滴下しインキュベーター内にセットする。ブラックライト(15W×2本、光源との距離10cm)の光を照射したもの、蛍光灯(15W×2本、光源との距離10cm)の光を照射したもの、光照射を全く行わなかったもの、の3種の光照射条件で各々4個の試料をセットする。所定時間後(1、2、3、4時間後)に試料を取り出し、滅菌生理食塩水に浸した滅菌ガーゼで試料上の菌液を拭き取る。拭き取った滅菌ガーゼを10m¹の滅菌生理食

塩水に入れ十分攪拌する。この上澄み菌液をオートクレーブ滅菌した 95 mmΦ のシャーレ寒天培地に植え付け、36°C 24 hr 培養後大腸菌のコロニー数を計数する。大腸菌の菌液を滴下してインキュベーターに入れるまでの操作を全く同様にした試料を同一の方法により処理して大腸菌のコロニー数を計数して、その数値を基準にして暗黒時、ブラックライト照射時、蛍光灯照射時の各試料の所定時間後における生存率を算出する。評価基準は以下の基準によった。

| 4 時間後の大腸菌の残存率 | 評価 |
|---------------|----|
| 20%以下 | A |
| 20%~40% | B |
| 40%~60% | C |
| 60%~80% | D |
| 80%以上 | E |

8) 防汚性（油脂分解活性）の評価

防汚機能を評価する指標として、表面に付着する油脂分をどの程度早く分解できるかを測定するためリノール酸を主成分とする市販のサラダ油を使用して光触媒構造体上での分解量を定量することとした。5 cm角に切り出した光触媒担持構造体の表面に紙で薄くサラダ油を 1 cm² 当たり 0.1~0.15 mg になるよう塗布した。塗布量は塗布前後の重量を精密天秤により測定して求めた。試料を試料表面における紫外線強度が 3 mW/cm² になるよう試料とブラックライトの間の距離を調節し、ブラックライトを点灯後、経過時間と重量減少量の関係を求めて、所定時間後におけるサラダ油の分解量を測定し防汚性の指標とした。

| 24 時間光照射後のサラダ油残存率 | 評価 |
|-------------------|----|
| 10%以下 | A |
| 30~10% | B |
| 50~30% | C |

| | |
|-----------|---|
| 80 ~ 50 % | D |
| 80 %以上 | E |

<実施例>

担体の材料として、次の物を用いた。

(T A) プライマー処理ポリエステル製フィルム

(T B) 塩化ビニル製フィルム

(T C) ソーダーライム製ガラス板

(T D) 金属アルミニウム板

(T E) 高密度ポリエチレン製網

(糸の太さ 0.2 mm、網目の開き 0.6 mm)

(T F) ポリプロピレン製管

(内径 30 mm、外径 36 mm)

接着層中に含有するポリシロキサンは、次のものを使用した。

(P S - 1) シリコンテトラメトキシドモノマー (信越化学製)

(P S - 2) ポリメトキシシロキサン (コルコート製商品名メチルシリケート 51)

(P S - 3) ポリエトキシシロキサン (コルコート製商品名エチルシリケート 40)

接着層中に含有するコロイダルシリカとして、次のものを使用した。

(K S - 1) 触媒化成製商品名カタロイド S I - 350、粒子径 7 ~ 9 nm

(K S - 2) 日産化学製商品名スノーテックス S T - X S、粒子径 4 ~ 6 nm

ポリシロキサンもしくはコロイダルシリカを導入する樹脂溶液としては次の物を使用した。

- (J-1) シリコン含有量 3 重量%のアクリルーサイロキサン樹脂キシレン溶液
- (J-2) シリコン含有量 10 重量%のアクリルーサイロキサン樹脂キシレン溶液
- (J-3) シリコン含有量 20 重量%のアクリルーサイロキサン樹脂エマルジョン
水溶液
- (J-4) シリコン含有量 50 重量%のアクリルーサイロキサン樹脂エマルジョン
水溶液
- (J-5) シリコン含有量 10 重量%のポリエステルーサイロキサン樹脂キシレン
溶液
- (J-6) アクリル樹脂キシレン溶液
- (J-7) ポリエステル樹脂キシレン溶液
- (J-8) シリコン含有量 3 重量%のエポキシーサイロキサン樹脂メチルエチルケ
トン溶液

ポリシロキサンもしくはコロイダルシリカを樹脂溶液と混合、濃度調製し、接着層形成用溶液を得た。接着層は、厚さが $2 \mu\text{m}$ 以下の時及び平板以外の形状の時には、ディッピング法で、 $2 \mu\text{m}$ 以上の膜厚の時で平板形状の時には、ベーカー・アプリケーターにより形成した。特に担体形状が、管状及び網状の時には、ディッピング法を行った。接着層の乾燥は、担体の材質が、(T E)、(T F) の場合 80°C で、(T B) の場合 60°C で、それ以外は 120°C で行った。

光触媒には次のものを使用した。

- (C-1) 酸化チタン微粒子（日本アエロジル社製商品名 P-25、結晶粒子
径 27 nm ）
- (C-2) 酸化チタンゾル（硝酸酸性ゾル、結晶粒子径 10 nm ）
- (C-3) 酸化チタンゾル（pH 9 の弱アルカリ性ゾル、結晶粒子径 20 nm
）

光触媒と共に担持する金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルは、次のゾル

液を乾燥することにより得た。

(Z-1) シリカゾル：触媒化成製商品名カタロイドS I - 3 0、150℃乾燥後の比表面積 $180\text{ m}^2/\text{g}$

(Z-2) アルミナゾル：日産化学製 アルミナゾル-200、150℃乾燥後の比表面積 $400\text{ m}^2/\text{g}$

(Z-3) ジルコニアゾル：日本曹達製ジルコニウムテトラブトキシド(TB ZR)をエタノール中で加水分解し、150℃で乾燥後300～500℃で加熱処理した後、稀硝酸水溶液で解膠したもの、解膠品を更に150℃で乾燥したものの比表面積は $50\sim80\text{ m}^2/\text{g}$

(Z-4) 酸化ニオブゾル：CBMM社製磷酸ニオブ水溶液を10%アンモニア水で中和し、150℃で乾燥後稀硝酸水溶液で解膠したもの、解膠品を150℃で乾燥したものの比表面積は $60\text{ m}^2/\text{g}$

(Z-5) シリコン含有量20重量%のアクリルシリコン樹脂エマルジョン水溶液

(Z-6) シランカップリング剤 日本ユニカー社製 トリ(β-メトキシエトキシ)ビニルシラン(商品名：A-172)

上記溶液中に酸化チタン光触媒を分散し、所定量の界面活性剤を加えて光触媒層形成用溶液とした。光触媒層は、厚さが $2\mu\text{m}$ 以下の時や担体形状が平板以外の時は、ディッピング法で、担体が平板で厚さが $2\mu\text{m}$ 以上の時は、バーコーターで形成した。光触媒層の乾燥は、接着層を乾燥するのと同じ温度で行った。

以下、上記材料の種類や量、厚さ、成膜方法等を変えた実施例および比較例の組成と得られた光触媒担持構造体の性能について表1～4にまとめて記述する。

実施例1～18および比較例1～4では、光触媒として(C-1)で示した日本エアロジル社の酸化チタン(P-25)を用いた。その結果を表1に示した。

表. 1

| | 担体 種類 | 剥離試験#1 量 #1 | 接着層 種類 | J04引張り力 量 #1 | 樹脂 溶被 量 #1 | 光触媒層 金属酸化物/ル 量 #2 | 接着層 厚さ (ミクロ) | 光触媒 層厚さ (ミクロ) | 活性 耐久性 試験前 | 付着性 耐久性 試験後 | 全光線 透過率 |
|--------|----------|----------------|-----------|-----------------|------------------|-------------------------|--------------------|---------------------|------------------|-------------------|------------|
| 実施例-1 | TA | - | - | - | - | J-2 | Z-1 | 50 | 10 | 3 | 8 |
| 実施例-2 | TC | - | - | - | - | J-5 | Z-1 | 75 | 5 | 5 | 10 |
| 実施例-3 | TA | PS-1 | 10 | - | - | J-1 | Z-1 | 50 | 5 | 3 | A |
| 実施例-4 | TA | PS-1 | 20 | - | - | J-2 | Z-1 | 75 | 5 | 5 | A |
| 実施例-5 | TC | PS-2 | 5 | - | - | J-1 | Z-1 | 50 | 1 | 0.5 | A |
| 実施例-6 | TB | PS-2 | 20 | - | - | J-2 | Z-1 | 30 | 5 | 2 | A |
| 実施例-7 | TA | PS-2 | 50 | - | - | J-6 | Z-1 | 70 | 1 | 0.5 | B |
| 実施例-8 | TE | PS-2 | 20 | - | - | J-2 | Z-1 | 50 | (†3) | C | (†4) |
| 実施例-9 | TR | PS-2 | 35 | - | - | J-5 | Z-1 | 60 | 10 | 5 | A |
| 実施例-10 | TD | PS-3 | 20 | - | - | J-1 | Z-1 | 50 | 10 | 7 | A |
| 実施例-11 | TD | PS-3 | 20 | - | - | J-2 | Z-2 | 80 | 5 | 1 | B |
| 実施例-12 | TA | PS-3 | 10 | - | - | J-7 | Z-1 | 50 | 10 | 5 | A |

*1:乾燥接着層中のSiO₂としての重量%
 *2:乾燥光触媒層中の金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルの重量%
 *3:厚さは測定できず、*4:超音波洗浄10分間後脱離無し
 *5:基板形状が複雑なため、及び不透明のため測定できず

表. 1 (つづき)

| | 担体 | 接着層 | | 光触媒層 | | 光触媒 活性 | 光触媒 層厚さ (ミクロン) | 接着層 厚さ (ミクロン) | 耐久性 試験前 | 付着性 耐久性 試験後 | 全光線 透過率 |
|---------|----|------------|------|---------------|------|-----------|----------------------|---------------------|------------|-------------------|------------|
| | | シリコン 種類 | 量 *1 | コロイドシリカ 種類 | 量 *1 | | | | | | |
| 実施例-1 3 | TA | - | - | KS-1 | 20 | J-3 | Z-1 | 50 | 10 | A | 10 |
| 実施例-1 4 | TB | - | - | KS-1 | 10 | J-4 | Z-1 | 40 | 10 | A | 8 |
| 実施例-1 5 | TA | - | - | KS-2 | 20 | J-3 | Z-1 | 50 | 5 | A | 6 |
| 実施例-1 6 | TD | - | - | KS-2 | 35 | J-4 | Z-1 | 50 | 2 | B | 10 |
| 実施例-1 7 | TA | - | - | KS-2 | 10 | J-3 | Z-1 | 50 | 0.5 | C | 10 |
| 実施例-1 8 | TC | - | - | KS-2 | 20 | J-7 | Z-1 | 70 | 5 | B | 10 |
| 比較例-1 | TA | - | - | - | - | - | Z-1 | 50 | - | B | 50 |
| 比較例-2 | TA | PS-2 | 70 | - | - | J-1 | Z-1 | 50 | 5 | E | (*6) (*6) |
| 比較例-3 | TC | - | - | KS-2 | 50 | J-3 | Z-1 | 50 | 5 | B | 2 |
| 比較例-4 | TC | PS-2 | 20 | - | - | J-2 | Z-1 | 20 | 5 | A | 2 |

*1:乾燥接着層中のSiO₂としての重量%、*2:乾燥光触媒層中の金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルの重量%
*3:厚さは測定できず、*4:超音波洗浄10分間後脱離無し

*5:基板形状が複雑なため、及び不透明のため測定できず、*6:光触媒層を形成時に剥離したため測定できず

比較例－1は、接着層を設けないで光触媒層を担持した場合で、光触媒層の付着性が全く無く、簡単に剥離してしまうばかりか、耐久性試験後のポリエスチルフィルムの表面は、光触媒作用により劣化し、穴や亀裂が観察された。

実施例－1～－2は、接着層にアクリル－シリコン樹脂もしくはポリエスチル－シリコン樹脂を使用した場合で、光触媒層の付着性は良好で、また、耐久性も良かった。

実施例－3～－12は、接着層にポリシロキサンを含有した樹脂を使用した場合で、触媒活性は良好で、付着性および耐久性も良好となった。ポリシロキサンを導入した樹脂が、アクリル－シリコン樹脂（実施例－3、4、5）もしくはポリエスチル－シリコン樹脂（実施例－9）の場合でも耐久性が良かった。ポリシロキサンを導入した樹脂が、アクリル樹脂（実施例－7）もしくはポリエスチル樹脂（実施例－12）でも良好な物が得られた。

これに対し、比較例－2に示したように、接着層にポリシロキサンを含有したアクリル－シリコン樹脂を使用しても、ポリシロキサンの含有量が70重量%となると、光触媒層が接着しなくなり、剥離してしまった。

実施例－13～－18は、接着層にコロイダルシリカを含有した樹脂を使用した場合で、触媒活性、付着性及び耐久性は良好であった。特に、コロイダルシリカに、粒子径の微細な物（KS－2）を使用し、更に、コロイダルシリカを導入した樹脂が、アクリル－シリコン樹脂の場合（実施例－15、16）、非常に良好な物が得られた。

これに対し、接着層中のコロイダルシリカの含有量が、50重量%と多くした場合（比較例－3）、付着性及び耐久性が急激に悪くなった。

実施例－1～－18には光触媒として（C－1）で示した日本エアロジル社の酸化チタン（P－25）を使用し、光触媒層に複合化する金属酸化物ゾルもしくは金属水酸化物ゾルにはその大部分に、シリカゾルを使用しているが、みな良好

な物が得られている。実施例－8と－9にポリエチレン製の網もしくはポリプロピレン製の管に担持した結果を示したが、光触媒活性、付着性及び耐久性の良好な物が得られた。光触媒層中のシリカゾルの含有量を30重量%と減らしても（実施例－6）、良好な物が得られたが、20重量%まで減らすと（比較例－4）、付着性及び耐久性は急激に悪くなつた。

実施例－11は、シリカゾルの代わりに、アルミナゾルを使用した場合で、シリカゾルの場合と同様に良好な物が得られた。

実施例－17に接着層及び光触媒層の厚さをそれぞれ0.5 μm、0.1 μmとした場合を示したが、付着性および耐久性は良好で、光触媒活性も膜厚が極めて薄いにもかかわらず高い値を示した。

実施例－19～23のデータは表2に示した。

表. 2

| | 担体 | 接着層 剥離サブ 種類 | 接着層 量 *1 | 樹脂 溶液 | 光触媒層 | | 光触媒 活性 | 耐久性 試験前 | 付着性 耐久性 試験後 | 全光線 透過率 |
|---------|----|-------------------|-------------|----------|---------------|------|-----------|------------|-------------------|------------|
| | | | | | 金属酸化物ソル 種類 | 量 *2 | | | | |
| 実施例-1 9 | TC | PS-2 | 35 | J-1 | Z-1 | 50 | 5 | A | 10 | 10 |
| 実施例-2 0 | TC | PS-2 | 35 | J-1 | Z-3*3 | 50 | 5 | A | 10 | 10 |
| 実施例-2 1 | TA | PS-2 | 35 | J-5 | Z-1 | 60 | 3 | A | 10 | 82 |
| 実施例-2 2 | TC | PS-2 | 35 | J-5 | Z-1 | 60 | 3 | A | 10 | 95 |
| 実施例-2 3 | TA | PS-3 | 10 | J-8*4 | Z-1 | 50 | 10 | A | 10 | 90 |

*1:乾燥接着層中のSiO₂としての重量%

*2:乾燥光触媒層中の金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルの重量%

*3:アルミニナソルとシリカソルを1:1で混合した均一溶液を使用

*4:シリコン含有量3重量%のエポキシシリコン樹脂のメチルエチルケトン溶液を使用

実施例－19 チタニアゾルの使用

日本エアロジル社の微粒子酸化チタン（P－25）に代えて、硝酸酸性チタニアゾル（酸化チタン含有量12重量%）を、触媒化成製シリカゾル（商品名カタロイドSI－30）をPH1.5に調節したものに加えて分散させ、界面活性剤を加えて光触媒層用塗布溶液とした。実施例－10に使用した樹脂溶液にポリメトキシシロキサン（PS－2）を乾燥接着層中のSiO₂含有量が35重量%になるように加えた溶液を調製して接着層用溶液とした。

7cm×7cmに切り出した厚さ1mmのソーダライムガラス基板に接着層をベーカーアプリケーターで、光触媒層をバーコーターでをそれぞれ塗布した。乾燥温度は前述の実施例と同じとした。

得られた光触媒担持体は全光線透過率の非常に高いものであった。

実施例－20 シリカーアルミナゾルの使用

実施例－19で使用したシリカゾルに代えて、日産化学工業（株）製のアルミナゾルとシリカゾルの50：50混合ゾル溶液を使用した他は、実施例－19と全く同一の原料と方法により、光触媒担持体を作成した。

得られた光触媒担持体は接着性、触媒活性ともに高いものであった。

実施例－21 グラビア印刷法による塗布

実施例－9に使用した接着層溶液と光触媒層溶液を使用して、東洋紡（株）製ポリエステルフィルム（コスモシャインA4100）に、各々の乾燥膜厚が3μmになるよう、毎分10mの速度、乾燥ゾーンの温度130℃でグラビア印刷を行った。印刷には（株）康井精機製のマイクログラビアコーティング（70cm幅）を使用した。

得られた光触媒担持体の全光線透過率は95%と非常に高いものであった。

実施例－22 スプレー法による塗布

実施例－9に使用した接着層溶液と光触媒層溶液を使用して、ソーダライムガラス基板上に、岩田塗装機工業（株）製のスプレーガンWIDE R 88型を使用してスプレー塗布した。接着層、光触媒層とともに120°Cで30分間の乾燥を行った。

得られた光触媒担持体は接着性、光触媒活性ともに良好なものであった。

実施例－23 エポキシシリコン樹脂の使用

実施例－12において、ポリエステル樹脂キシレン溶液の代わりにシリコン含有量3重量%のエポキシ樹脂のメチルエチルケトン溶液を使用した他は、同一の原料と同一の方法により、光触媒担持体を作成した。

得られた光触媒担持体は接着性、光触媒活性ともに良好なものであった。

以下の実施例24～35の組成及び性能試験結果は表3に示した。

表 3

| 固体 種類 | 接着層 材質 | 接着層 量 ¹⁾ | 光触媒層 | | | 接着層 | | | 光触媒 活性 | | | 付着性 | | | 沸騰水 試験後 | | | ツリハシゲル-ノ-ト- 試験後の 表面状態 | | | 全光触 媒層 透過率 % | | |
|----------|-----------|------------------------|-------------|----------|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------------------------|------------|------------|-----------------------|------------|-----|
| | | | 酸化チタン 種類 | 樹脂 種類 | 溶液 量 ¹⁾ | 量 ²⁾ | 耐久性 試験前 | 耐久性 試験後 | 付着性 試験後 | 付着性 試験後 | 付着性 試験後 | 付着性 試験後 | 付着性 試験後 | 付着性 試験後 | 付着性 試験後 | 付着性 試験後 | 付着性 試験後 | |
| 実施例-24 | TA | - | - | - | J-1 | C-1 | 50 | 25 | 25 | - | - | 10 | 5 | A | 10点 | 8点 | 10点 | A | 8点 | A | 8点 | 72 | |
| 実施例-25 | TC | - | - | - | J-2 | C-1 | 50 | 25 | 25 | - | - | 10 | 5 | A | 10 | 8 | 10 | A | 8 | A | 8 | 70 | |
| 実施例-26 | TC | PS-1 | 20 | - | J-1 | C-1 | 25 | 65 | - | - | 10 | 5 | 3 | A | 10 | 8 | 8 | A | 8 | A | 8 | 80 | |
| 実施例-27 | TC | PS-1 | 20 | - | J-2 | C-1 | 25 | 60 | - | 15 | - | 10 | 3 | A | 10 | 6 | 8 | A | 6 | A | 6 | 75 | |
| 実施例-28 | TA | PS-2 | 30 | - | J-1 | C-1 | 60 | 20 | 20 | - | - | 3 | 1 | A | 10 | 10 | 10 | A | 8 | A | 8 | 86 | |
| 実施例-29 | TC | PS-2 | 50 | - | J-8 | C-2 | 50 | 20 | 20 | 10 | - | 0.5 | 0.3 | C | 10 | 8 | 8 | A | 6 | A | 6 | 92 | |
| 実施例-30 | TC | PS-2 | 20 | - | J-8 | C-2 | 70 | 20 | 10 | - | - | 5 | 3 | A | 10 | 6 | 8 | A | 6 | A | 6 | 80 | |
| 実施例-31 | TA | PS-3 | 20 | - | J-6 | C-2 | 25 | 40 | 35 | - | - | 5 | 3 | A | 10 | 8 | 8 | A | 8 | A | 8 | 75 | |
| 実施例-32 | TC | - | - | KS-1 | 20 | J-3 | C-1 | 30 | 40 | 20 | - | 10 | 7 | A | -43 | -43 | -43 | A | -43 | A | -43 | -44 | |
| 実施例-33 | TP | - | - | KS-1 | 10 | J-4 | C-1 | 50 | 30 | 10 | 10 | - | 5 | A | 10 | 8 | 8 | A | 8 | A | 8 | -14 | |
| 実施例-34 | TD | - | - | KS-2 | 30 | J-3 | C-2 | 20 | 40 | 10 | 30 | - | 3 | 2 | B | 10 | 8 | 10 | A | 8 | A | 8 | -45 |
| 実施例-35 | TC | - | - | KS-2 | 35 | J-3 | C-2 | 30 | 65 | 5 | - | 3 | 3 | A | 10 | 10 | 10 | A | 8 | A | 8 | 88 | |

* 1：乾燥接着層中のS₁O₂としての重量% * 2：乾燥光触媒層中の酸化チタン及び金属酸化物ゲルまたは金属水酸化物ゲルの重量%

* 3：溶盤目テープ法が使用できないため、接着層を実体顕微鏡で観察したが付着面は付着していないかった

* 4：形状が異形であるため測定できず

* 5：基板が不透明なため測定できず

* 6：実施例35ではシリカアルミナ成分があらかじめこの割合で複合化されているソルを使用した

実施例－24～－25は、接着層にアクリル－シリコン樹脂を使用し、光触媒層として日本エアロジル社の微粒子酸化チタンP－25（C－1）を50重量%、（Z－1）に示すシリカゾルを25重量%、（Z－2）に示すアルミナゾルを25重量%含む組成になるよう原料粉末及びゾル液を調製して得られる複合体を使用した例で、沸騰水試験後の付着性は良好であり、耐久性、促進耐候性も良好であった。

実施例－26～－31は、接着層にポリシロキサンを含有した樹脂を使用し、光触媒層は、実施例－26から－28には（C－1）の微粒子酸化チタンを実施例－29～－31には（C－2）のチタニアゾルを使用し、複合化するゲルを形成させるためのゾル液の種類と量を変えたもので、触媒活性は良好で、沸騰水試験後の付着性、耐久性、促進耐候性がいずれも良好であった。ポリシロキサンを導入した樹脂が、アクリル－シリコン樹脂（実施例－26、－27、－28）もしくはエポキシ－シリコン樹脂（実施例－29、－30）のいずれにおいても、沸騰水試験後の付着性、耐久性、促進耐候性は良好であった。ポリシロキサンを導入した樹脂が、アクリル樹脂（実施例－31）でも良好なものが得られた。

実施例－32、－33にはポリエチレン製の網もしくはポリプロピレン製の管に担持した結果を示したが、光触媒活性、付着性及び耐久性の良好な物が得られた。

実施例－32～－35は、接着層にコロイダルシリカを含有した樹脂を使用したもので、触媒活性、沸騰水試験後の付着性、耐久性、促進耐候性は良好であった。特に、コロイダルシリカに、粒子径の微細な物（KS－2）を使用し、更に、コロイダルシリカを導入した樹脂が、アクリル－シリコン樹脂のエマルジョンの場合（実施例－34、35）、非常に良好な物が得られた。

実施例－29では、光触媒層に硝酸酸性チタニアゾル（酸化チタン含有量12重量%）と触媒化成製シリカゾル（商品名カタロイドSI－30）及び日産化学

製アルミナゾル－200をpH 1.5に調節して分散させ、所定量の界面活性剤を加えて光触媒層用塗布溶液としディップ法で接着層及び光触媒層の厚さをそれぞれ0.5 μm、0.3 μmとした場合を示したが、付着性および耐久性は良好で、光触媒活性も膜厚が薄い割には高い値を示した。

光触媒層中のシリカゾルとアルミナゾルの合計の含有量を30重量%と減らしても（実施例－30）良好なものが得られた。

実施例－24～－35で得られた試料で、高温高湿下のブラックライトによる耐久性試験、沸騰水浸漬試験、サンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験に掛けた試料を、再度光触媒活性を初期と同様の方法によりアセトアルデヒドの光分解量により調べたところ、いずれの試料についても初期のアセトアルデヒド分解量と全く同一の分解活性を示し、初期の光触媒活性を完全に維持していることが分かった。

以下の実施例36～53の組成及び性能試験結果を表4、表5に示した。

表 4

| | 担体 種類 | 接着層 | | 光触媒層 | | | | | | 接着層 厚さ (μ) | 光触媒 層厚さ (μ) | |
|--------|----------|----------|-----|-------------|-----|------------|------------|------------|------------|------------------|-------------------|-----|
| | | 樹脂 種類 | 量*1 | 酸化チタン 種類 | 量*2 | Z-1 量*2 | Z-2 量*2 | Z-3 量*2 | Z-5 量*2 | Z-6 量*2 | | |
| 実施例-36 | TA | - | - | J-1 C-1 | 50 | 40 | - | - | 10 | - | 10 | 6 |
| 実施例-37 | TB | - | - | J-1 C-1 | 40 | 40 | - | - | 20 | - | 10 | 6 |
| 実施例-38 | TA | PS-1 | 15 | J-1 C-1 | 40 | 10 | - | - | 10 | - | 7 | 7 |
| 実施例-39 | TB | PS-1 | 30 | J-1 C-1 | 25 | - | - | - | 50 | - | 7 | 3 |
| 実施例-40 | TC | PS-1 | 45 | J-2 C-1 | 20 | 30 | 10 | 10 | 30 | - | 3 | 3 |
| 実施例-41 | TB | PS-1 | 10 | J-2 C-1 | 25 | 50 | - | 10 | 15 | - | 5 | 3 |
| 実施例-42 | TA | PS-2 | 20 | J-2 C-1 | 40 | 30 | 10 | - | 10 | 10 | 3 | 1 |
| 実施例-43 | TB | PS-2 | 30 | J-8 C-1 | 40 | 20 | 10 | - | 20 | 10 | 0.6 | 0.2 |
| 実施例-44 | TD | PS-2 | 45 | J-7 C-2 | 50 | 20 | - | 10 | 20 | - | 5 | 3 |
| 実施例-45 | TE | PS-2 | 10 | J-1 C-2 | 50 | 20 | 10 | - | - | 20 | 6 | 6 |
| 実施例-46 | TB | PS-2 | 20 | J-8 C-2 | 25 | 30 | 25 | - | - | 20 | 5 | 3 |
| 実施例-47 | TB | PS-3 | 30 | J-6 C-2 | 60 | 10 | 10 | - | 15 | 5 | 3 | 3 |
| 実施例-48 | TA | KS-1 | 10 | J-3 C-1 | 30 | 20 | 10 | - | 35 | 5 | 10 | 6 |
| 実施例-49 | TB | KS-1 | 20 | J-4 C-1 | 50 | 30 | 10 | - | 5 | 5 | 5 | 3 |
| 実施例-50 | TC | KS-2 | 30 | J-3 C-1 | 20 | 30 | 10 | - | 30 | 10 | 5 | 3 |
| 実施例-51 | TB | KS-2 | 40 | J-4 C-2 | 30 | 40 | 20 | - | 10 | - | 3 | 3 |
| 実施例-52 | TD | KS-2 | 20 | J-3 C-2 | 60 | 20 | - | - | 20 | - | 5 | 3 |
| 実施例-53 | TE | KS-2 | 30 | J-3 C-2 | 20 | 40 | - | 10 | 30 | - | 5 | 2 |
| 比較例-5 | TA | - | - | - C-1 | 40 | 30 | 10 | - | 20 | - | 10 | 10 |
| 比較例-6 | TB | PS-1 | 70 | J-1 C-1 | 40 | 30 | 10 | - | 20 | - | 10 | 6 |
| 比較例-7 | TA | KS-1 | 50 | J-3 C-1 | 40 | 30 | 10 | - | 20 | - | 10 | 6 |
| 比較例-8 | TB | PS-1 | 30 | J-1 C-1 | 45 | 30 | 20 | - | 5 | - | 7 | 3 |

表 5

| | 光触媒 活性アセト アルヒド | 付 着 性 | | 沸騰水 試験後 付着性 | サンシャインウェザーメーター 試験後の 表面状態 | 試験後の 付着性 | 全光線 透過率 % |
|--------|----------------------|------------|------------|-------------------|--------------------------------|-------------|-----------------|
| | | 耐久性 試験前 | 耐久性 試験後 | | | | |
| 実施例-36 | A | 10 点 | 8 点 | 10点 | A | 8点 | 68 |
| 実施例-37 | A | 10 | 8 | 10 | A | 8 | 65 |
| 実施例-38 | A | 10 | 10 | 8 | A | 8 | 63 |
| 実施例-39 | B | 10 | 10 | 8 | A | 8 | 75 |
| 実施例-40 | B | 10 | 10 | 10 | A | 8 | -*5 |
| 実施例-41 | B | 10 | 8 | 8 | A | 6 | 71 |
| 実施例-42 | C | 10 | 10 | 10 | A | 8 | 82 |
| 実施例-43 | C | 10 | 8 | 8 | A | 6 | 87 |
| 実施例-44 | B | -*3 | -*3 | -*3 | A | -*3 | -*4 |
| 実施例-45 | A | 10 | 10 | 8 | A | 8 | -*4 |
| 実施例-46 | B | 10 | 8 | 10 | A | 6 | 75 |
| 実施例-47 | B | 10 | 8 | 8 | A | 6 | 70 |
| 実施例-48 | A | 10 | 8 | 8 | A | 8 | 66 |
| 実施例-49 | B | 10 | 8 | 8 | A | 8 | 77 |
| 実施例-50 | B | 10 | 8 | 10 | A | 8 | -*5 |
| 実施例-51 | B | 10 | 8 | 10 | A | 8 | 83 |
| 実施例-52 | B | -*3 | -*3 | -*3 | A | -*3 | -*4 |
| 実施例-53 | C | 10 | 8 | 10 | A | 6 | -*4 |
| 比較例-5 | A | 2 | 2 | 0 | C | 0 | 54 |
| 比較例-6 | A | 4 | 2 | 2 | C | 2 | 52 |
| 比較例-7 | A | 4 | 2 | 2 | C | 2 | 48 |
| 比較例-8 | B | 4 | 4 | 2 | C | 4 | 51 |

* 3 : 磁盤目テープ法が使用できないため、粘着テープ面を実体顕微鏡で

観察したが光触媒層は付着していなかった

* 4 : 形状が異形であるため測定できず

* 5 : 基板が不透明なため測定できず

比較例－5は、接着層を設けないで光触媒層を担持した場合で、光触媒層の付着性が全く無く、簡単に剥離してしまうばかりか、耐久性試験後のポリエステルフィルムの表面は、光触媒作用により劣化し、穴や亀裂が実体顕微鏡により観察された。

実施例－36～－37は、接着層にアクリル－シリコン樹脂を使用し、光触媒層として日本エアロジル社の微粒子酸化チタンP－25を40～50重量%、(Z－1)に示すシリカゾルを40重量%、アクリルシリコン樹脂エマルジョンを10～20重量%の組成になるよう原料粉末及びゾル液を調製して得られる複合体を使用した例で、沸騰水試験後の付着性は良好であり、耐久性、促進耐候性も良好であった。

実施例－38～－42は、接着層にポリシロキサンを含有したアクリル－シリコン樹脂を使用し、光触媒層には実施例－36と同じ光触媒粉末を使用し、複合化するゲルを形成させるためのゾル液の種類と量を変えて使用したもので、触媒活性は良好で、沸騰水試験後の付着性、耐久性、促進耐候性がいずれも良好であった。ポリシロキサンを導入した樹脂がシリコン含有量3%のアクリル－シリコン樹脂(実施例－38、39)、もしくはシリコン含有量10%のアクリル－シリコン樹脂(実施例－40、41、42)のいずれにおいても、沸騰水試験後の付着性、耐久性、促進耐候性は良好であった。

実施例－44、－45にはポリエチレン製の網もしくはポリプロピレン製の管に担持した結果を示したが、光触媒活性、付着性及び耐久性の良好な物が得られた。

ポリシロキサンを導入した樹脂が、エポキシ－シリコン樹脂(実施例－43、46)、もしくはポリエステル樹脂(実施例－44)、アクリル樹脂(実施例－47)でも良好なものが得られた。

これに対し、比較例－6に示したように、接着層にポリシロキサンを含有したアクリル－シリコン樹脂を使用しても、ポリシロキサンの含有量が70重量%となると、光触媒層が接着しなくなり剥離してしまった。

実施例－48～－53は、接着層にコロイダルシリカを含有した樹脂を使用したもので、触媒活性、沸騰水試験後の付着性、耐久性、促進耐候性は良好であった。特に、コロイダルシリカに、粒子径の微細な物（KS－2）を使用し、更に、コロイダルシリカを導入した樹脂が、アクリル－シリコンエマルジョン樹脂の場合（実施例－50、～53）、非常に良好な物が得られた。

これに対し、接着層中のコロイダルシリカの含有量が、50重量%と多くした場合（比較例－7）、付着性及び耐久性が急激に悪くなった。

実施例－44～－47では、光触媒層に日本エアロジル社の微粒子酸化チタン（P－25）に代えて、硝酸酸性チタニアゾル（酸化チタン含有量12重量%）と触媒化成製シリカゾル（商品名カタロイドSI－30）及び日産化学製アルミニナゾル－200、または日本曹達製ジルコニアゾルをPH1.5に調節して分散させ、所定量の界面活性剤を加えて光触媒層用塗布溶液としバーコート法で接着層及び光触媒層を設けた場合を示したが、付着性および耐久性は良好で、光触媒活性も膜厚が薄い割には高い値を示した。

光触媒層中のアクリル－シリコン樹脂エマルジョンとシランカップリング剤の合計の含有量を20重量%と減らしても（実施例－47）良好なものが得られたが、5重量%まで減らすと（比較例－8）、アクリル－シリコンエマルジョン樹脂を添加しても付着性、耐久性は急激に低下した。

実施例－36～－53で得られた試料で、高温高湿下のブラックライトによる耐久性試験、沸騰水浸漬試験、サンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験に掛けた試料を、再度光触媒活性を初期と同様の方法により

アセトアルデヒドの光分解量により調べたところ、いずれの試料についても初期のアセトアルデヒド分解量と全く同一の値を示し、初期の光触媒活性を完全に維持していることが分かった。

実施例 - 5 4

実施例 4 2 に使用したものと同一の方法により酸化チタン光触媒構造体の試料を作成し、その試料を使用して抗菌性の評価を行った。

その結果、光を照射しない暗所においておいたものでは大腸菌の生存率が 1 時間後で 9 2 %、2 時間後で 9 1 %、3 時間後で 9 1 % であったのに対して、ブラックライトの光を照射したものでは 1 時間後の生存率が 5 2 %、2 時間後で 2 9 %、3 時間後で 1 1 % であった。また、蛍光灯の光を照射したものでも大腸菌の生存率は、1 時間後で 7 6 %、2 時間後で 5 4 %、3 時間後で 2 2 % であり、暗所において光触媒構造体の試料に比べて高い抗菌性を示した。

光触媒の塗布液に使用するシリコン化合物としては次のものを使用した。

(S - 1) テトラエトキシシラン（和光純薬製試薬特級）の 5 重量% エタノール溶液

(S - 2) テトラメトキシシラン（信越化学製）の 5 重量% エタノール溶液

(S - 3) メチルトリエトキシシラン（和光純薬製試薬特級）の 5 重量% エタノール溶液

(S - 4) トリ（ β -メトキシエトキシ）ビニルシラン（日本ユニカ社製：商品名：A - 1 7 2）の 5 重量% エタノール溶液

(Z - 1) から (Z - 3) に示すゾル溶液、及びシリコン化合物溶液中に酸化チタン光触媒の粉末もしくはゾル液を、使用原料や添加物の種類に応じて pH 1.5 ~ 9 の適当な範囲に調節し、溶媒として水または水-エタノールの混合溶媒で分散させ、所定量の界面活性剤を加えて光触媒層形成用塗布液とした。得られた光触媒層の塗布液に含まれる成分の含有量、塗布液調製直後及び密栓して 9 0

日経過後の粘度、粒子の沈降状態をまとめて表 6 に示した。

表 6

| 実施例 | 光触媒 | | 金属酸化物 | | シリコン化合物 | | 初期状態 | | 90日経過後 | |
|-------|---------------|---------------------|---------------|---------------------|---------------|-------------------|------|-------------|--------|-----|
| | 種類・含有量 wt% | *1 種類・含有量 wt% | 種類・含有量 wt% | *1 種類・含有量 wt% | 種類・含有量 wt% | *1 粘度・沈降 cP | % | 粘度・沈降 cP | % | |
| 5 5 | C-1 | 20 | Z-1 | 20 | S-1 | 1 | 31 | 100 | 43 | 90 |
| 5 6 | C-1 | 10 | Z-1 | 20 | S-1 | 1 | 14 | " | 16 | 85 |
| 5 7 | C-1 | 5 | Z-1 | 5 | S-1 | 0.2 | 3 | " | 4 | 95 |
| 5 8 | C-2 | 30 | Z-1 | 10 | S-1 | 2 | 33 | " | 37 | 100 |
| 5 9 | C-2 | 10 | Z-1 | 10 | S-3 | 0.1 | 7 | " | 9 | 100 |
| | | | Z-2 | 0.3 | | | | | | |
| 6 0 | C-2 | 2 | Z-1 | 2 | S-3 | 0.01 | 1 | " | 1 | 100 |
| | | | Z-2 | 0.05 | | | | | | |
| 6 1 | C-1 | 0.5 | Z-1 | 0.5 | S-2 | 0.02 | 1 | " | 1 | 95 |
| 6 2 | C-1 | 0.1 | Z-1 | 0.1 | S-2 | 0.002 | 1 | " | 1 | 95 |
| 6 3 | C-1 | 3 | Z-1 | 6 | S-1 | 0.2 | 2 | " | 2 | 90 |
| | C-2 | 3 | Z-3 | 0.2 | | | | | | |
| 6 4 | C-3 | 5 | Z-1 | 7 | S-4 | 0.2 | 3 | " | 5 | 95 |
| 6 5 | C-3 | 1 | Z-1 | 2 | S-3 | 0.04 | 2 | " | 2 | 100 |
| 6 6 | C-3 | 0.2 | Z-1 | 0.2 | S-1 | 0.01 | 1 | " | 1 | 100 |
| <hr/> | | | | | | | | | | |
| 比較例 | | | | | | | | | | |
| 9 | C-1 | 5 | Z-1 | 5 | — | | 3 | 100 | 12 | 45 |
| 1 0 | C-2 | 30 | Z-1 | 10 | — | | 33 | " | 430 | 55 |
| 1 1 | C-2 | 10 | Z-1 | 10 | — | | 7 | " | 23 | 65 |
| | | | Z-2 | 0.3 | — | | | | | |
| 1 2 | C-3 | 5 | Z-1 | 7 | — | | 3 | " | 9 | 50 |
| 1 3 | C-3 | 1 | Z-1 | 2 | — | | 2 | " | 3 | 60 |

注) 粒子の沈降は、塗布液の全体積に占める沈降部分の体積が占める割合で示した。

* 1 : 乾燥後の塗布液に占める重量百分率で示した。

実施例－55～－57は、光触媒に酸化チタン粉末（P－25）を使用した例で、微量のシリコン化合物の添加で90日経過後の光触媒塗布液の安定性が非常に良くなつた。

実施例－58～－60は、光触媒に硝酸酸性チタニアゾルを使用し、更に実施例－59、－60では複合化する金属酸化物のゾルとしてシリカゾルとアルミナゾルを併用しシリコン化合物としてメチルトリエトキシシランを使用したものである。これによりこの塗布液を使用して成膜したコート品の耐沸騰水性、特に水道水中での耐沸騰水性が格段に向上したものとすることが可能となつた。 実施例－61、－62は、シリコン化合物としてテトラメトキシシランを使用したもので、添加量は少なくとも液の安定性を維持する効果を出すことが可能であった。

実施例－63は、光触媒として粉末状の酸化チタン（P－25）と硝酸酸性チタニアゾルを併用したもので、複合化する金属酸化物ゾルとしてはシリカゾルとジルコニアゾルを併用し、テトラメトキシシランを添加することで塗布液の安定性と粒子の沈降性が良いものとすることができた。

実施例－64～－66は、シリコン化合物の種類を変えて塗布液を調製したもので、いずれも所定の添加量により安定な塗布液となつてゐた。

これに対し、比較例－9～－13では、いずれもシリコン化合物を添加していないため、90日経過後には塗布液の粘度が極端に増加したり、粒子の沈降が必ず起きたりして塗布液として使用する場合、成膜条件のコントロールが困難で一定品質の光触媒コート品を得ることはできなかつた。

<実施例67～71>

実施例－55～－59で調製した光触媒塗布液を使用して、光触媒コート品を下記の担体を使用して作成した。担体の材料としては、次のものを使用した。

(S A) プライマー処理ポリエステルフィルム

(S B) ソーダライム製ガラス板

(S C) 金属アルミニウム板

(S D) 高密度ポリエチレン製網

(糸の太さ0.2mm、網目の開き0.6mm)

(S E) ポリプロピレン製管(内径30mm、外径36mm)

接着層は、厚さを2ミクロン以下にする時や担体形状が平板以外の時はディッピング法で、担体が平板で厚さを2ミクロン以上にする時は、ベーカーアプリケーターにより形成した。接着層の乾燥は、担体の材質が、(S D)、(S E)の場合80°Cで、それ以外は120°Cで行った。光触媒層は、厚さを2ミクロン以下にする時や担体形状が平板以外の時は、ディッピング法で、担体が平板で厚さを2ミクロン以上にする時は、バーコーターで形成した。光触媒層の乾燥は、接着層を乾燥するのと同じ温度で行った。以下、上記材料の種類や量、塗布膜の厚さ、成膜方法等を変えた実施例および比較例の光触媒担持構造体の性能について表7及び表8にまとめて記述する。

表 7

| 実施例 | 担体 種類 | 接着層塗布液 | | 光触媒層塗布液 酸化チタン 種類 | Z-1 量*2 | Z-2 量*2 | 接着層 厚さ (μ) | 光触媒層 厚さ (μ) |
|-------|----------|--------|-----|------------------------|------------|------------|-------------------|--------------------|
| | | 種類 | 量*1 | | | | | |
| 実施例67 | SA | PS-1 | 10 | J-1 | C-1 | 20 | 20 | — |
| 実施例68 | SA | PS-1 | 5 | J-1 | C-1 | 2 | 0 | — |
| 実施例69 | SC | PS-1 | 20 | J-2 | C-1 | 5 | 5 | — |
| 実施例70 | SD | PS-2 | 20 | J-2 | C-2 | 30 | 10 | — |
| 実施例71 | SE | PS-2 | 30 | J-2 | C-2 | 10 | 10 | 0.3 |
| | | | | | | | 4 | 2 |

* 1 : 塗布液中の樹脂固形分の濃度

* 2 : 塗布液中の固形分としての濃度

表 8

| 実施例 | 光触媒 活性 アセトアルデヒド | 付着性 | | 沸騰水 試験後 付着性 | サンシャインウェーバー 試験後の 表面状態 | 試験後の 付着性 | 全光線 透過率 % |
|-------|-----------------------|------------|------------|-------------------|-----------------------------|-------------|-----------------|
| | | 耐久性 試験前 | 耐久性 試験後 | | | | |
| 実施例67 | A | 1 0 | 1 0 | — * 6 | A | 1 0 | 6 3 |
| 実施例68 | A | 1 0 | 1 0 | — * 6 | A | 1 0 | 7 5 |
| 実施例69 | B | 1 0 | 1 0 | — * 6 | A | 1 0 | — * 5 |
| 実施例70 | B | 1 0 | 1 0 | — * 6 | A | — * 3 | — * 4 |
| 実施例71 | B | 1 0 | 1 0 | 1 0 | A | 1 0 | 8 2 |

* 3 : 基盤目テープ法が使用できないため、粘着テープ面を実体顕微鏡で観察し

たが、光触媒層は付着していなかった。

* 4 : 形状が異常であるため測定できず。

* 5 : 基板が不透明なため測定できず。

* 6 : 評価していない。

実施例－6 7～－7 1で得られた試料で、高温高湿下のブラックライトによる耐久性試験、沸騰水浸漬試験、サンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験に掛けた試料を、再度光触媒活性を初期と同様の方法によりアセトアルデヒドの光分解量により調べたところ、いずれの試料についても初期のアセトアルデヒド分解量と全く同一の値を示し、初期の光触媒活性を完全に維持していることが分かった。

実施例－7 2

実施例6 7に使用したものと同一の方法により酸化チタン光触媒構造体の試料を作成し、その試料を使用して前記の方法により抗菌性の評価を行った。その結果、光を照射しない暗所においておいたものでは大腸菌の生存率が1時間後で92%、2時間後で91%、3時間後で91%であったのに対して、ブラックライトの光を照射したものでは1時間後の生存率が52%、2時間後で29%、3時間後で11%であった。また、蛍光灯の光を照射したものでも大腸菌の生存率は、1時間後で76%、2時間後で54%、3時間後で22%であり、暗所においておいた光触媒構造体の試料に比べて高い抗菌性を示した。

<実施例7 3> 粘着加工フィルム

シリコン含量3重量%のアクリルーサリコン樹脂を25重量%含有するキシレン-イソプロパノール(50/50)溶液に、ポリシロキサン〔コルコート(株)製メチルシリケート51〕をアクリルーサリコン樹脂に対して30重量%、及び硬化剤(シランカップリング剤)をアクリルーサリコン樹脂に対して5重量%混合して得た接着層溶液を、メチルエチルケトン溶媒で固体分含有量10重量%になるよう希釈した。

この希釈溶液を(株)康井精機製マイクログラビアコーティング(70cm幅)により、東洋紡(株)製ポリエステルフィルム(コスモシャイン50μm)A4100に、乾燥膜厚が1μmになるように毎分15mの速度、乾燥ゾーンの温度13

次にこの接着層を形成させたポリエスチルフィルムに、光触媒層として酸化チタン含有量20重量%の硝酸酸性チタニアゾルを、酸化珪素含有量20%の硝酸酸性シリカゾル中に界面活性剤の存在下分散させた後、イオン交換水-エタノール(50/50)で希釈して、固形分含有量10重量%の光触媒層の塗布液とした溶液を使用して接着層と同様にグラビア印刷を行い、乾燥膜厚1μの光触媒層を形成させたポリエスチルフィルムを得た。

次いで、この光触媒担持構造体としたポリエスチルフィルムの光触媒を塗布していない面に、同様にしてグラビア印刷法により市販のアクリル系粘着剤に、住友大阪セメント(株)製熱線遮蔽コーティング剤STS-500を固形分として5%になるよう添加混合した溶液を塗布した。この粘着剤塗布フィルムはグラビア印刷機の乾燥ゾーンで乾燥し巻き取る際に、東洋紡(株)製ポリプロピレンフィルム(パイレンフィルム-OT20μm)P-2161をラミネートして巻き取り、粘着加工された貼り付け用フィルムとした。

このフィルムは自動車窓ガラス、一般家庭の窓ガラス、医療施設の窓ガラスなどに貼る粘着剤付きフィルムとして、その抗菌、防汚、消臭作用を活用できる上に、ガラスの破損時の飛散防止フィルムとしても利用することができた。

実施例74 板ガラス

5cm×5cmに切りだした厚さ1mmのソーダライムガラスに、シリコン含量3重量%のアクリル-シリコン樹脂を25重量%含有するキシレン-イソプロパノール(50/50)溶液にポリシロキサン(コルコート(株)製メチルシリケート51)をアクリル-シリコン樹脂に対して30重量%混合した溶液をNo.7のバーコーターで塗布し100°Cで60分乾燥して接着層とした。室温下放冷後、光触媒層として酸化チタン含有量20重量%の硝酸酸性チタニアゾルを酸化珪素含有量20%の硝酸酸性シリカゾル中に、界面活性剤の存在下分散させ光触媒層の塗布溶液とした。この溶液を使用して、同じくNo.7のバーコーターで上記接着層の表面に塗布し、100°Cで60分乾燥して光触媒担持ガラスとし

た。 (S a m p l e . 1)

実施例 7 5 ガラス繊維紙

実施例 7 4 で使用した接着層溶液をキシレンーイソプロパノール (50 / 50) 溶液で固形分含有量 5 重量% になるよう希釈した。この希釈溶液にオリベスト (株) 製 E - ガラス製ガラス繊維紙 S A S - 0 3 0 (目付け重量 3 0 g / m²) を浸漬し引き上げて静置後、100 °C で 120 分乾燥してガラス繊維紙の表面に接着層を形成させた。次にこの接着層を形成させたガラス繊維紙を、実施例 7 4 で使用した光触媒層の塗布溶液をイオン交換水で 10 重量% に希釈した溶液に浸漬し引き上げて同様に 100 °C で 120 分乾燥して光触媒担持ガラス繊維紙とした。 (S a m p l e . 2)

実施例 7 6 眼鏡レンズ

(株) ニコン製眼鏡用レンズ P C ポインタールコート T C (+) 1. 0 0 S 0. 0 0 6 5 mmΦ に、シリコン含量 3 重量% のアクリルーシリコン樹脂を 10 重量% 含有するキシレンーイソプロパノール (50 / 50) 溶液にポリシリサン (コルコート (株) 製メチルシリケート 5 1) をアクリルーシリコン樹脂に対して 20 重量% 混合し調製した溶液を使用して、実施例 7 5 と同様な浸漬法により接着層を形成させ、100 °C で 20 分乾燥した。 室温下放冷後、光触媒層として酸化チタン含有量 5 % の硝酸酸性チタニアゾルを酸化珪素含有量 5 % の硝酸酸性シリカゾル中に、界面活性剤の存在下分散させ光触媒層の塗布溶液とした。この溶液を使用して、同じく浸漬法により上記接着層の表面に光触媒層を塗布し、100 °C で 20 分乾燥して光触媒コート眼鏡用レンズとした。 (S a m p l e . 3)

実施例 7 7 ポリ塩化ビニル壁紙

5 cm × 5 cm に切りだした厚さ 1 mm の (株) サンゲツ製 S G 5 3 2 8 ポリ

塩化ビニル壁紙に、シリコン含量 3 重量% のアクリルーサリコン樹脂を 25 重量% 含有するキシレンーイソプロパノール (50/50) 溶液にポリシロキサン (コルコート (株) 製メチルシリケート 51) をアクリルーサリコン樹脂に対して 30 重量% 混合した溶液を No. 7 のバーコーターで塗布し 100°C で 20 分乾燥して接着層とした。室温下放冷後、光触媒層として酸化チタン含有量 20 重量% の硝酸酸性チタニアゾルを酸化珪素含有量 20 % の硝酸酸性シリカゾル中に、界面活性剤の存在下分散させ光触媒層の塗布溶液とした。この溶液を使用して、同じく No. 7 のバーコータで上記接着層の表面に塗布し、100°C で 20 分乾燥して光触媒担持壁紙を得た。 (Sample. 4)

実施例 7 8 ポリエスティルフィルム

実施例 7 7 で使用した接着層溶液をキシレンーイソプロパノール (50/50) 溶液で固形分含有量 25 重量% になるよう希釈した。この希釈溶液を (株) 康井精機製マイクログラビアコーティング (70 cm 幅) により、東洋紡 (株) 製ポリエスティルフィルム (コスモシャイン) A 4100 に、乾燥膜厚が 3 μ になるように毎分 10 m の速度乾燥ゾーンの温度 130°C でグラビア印刷した。次にこの接着層を形成させたポリエスティルフィルムに、実施例 7 7 で使用した光触媒層の塗布溶液を使用して同様にグラビア印刷を行い、乾燥膜厚 3 μ の光触媒層を形成させたポリエスティルフィルムを得た。 (Sample. 5)

実施例 7 9 パソコンディスプレー保護フィルター

シリコン含有量 20 重量% のアクリルーサリコン樹脂を 20 重量% 含有するキシレン溶液にポリシロキサン (コルコート (株) 製メチルシリケート 51) をアクリルーサリコン樹脂に対して 30 重量% 混合し、イソプロパノール溶液で固形分として 20 重量% になるよう希釈した溶液に、(株) 東レ製 VDT フィルター E-filte r III を浸漬し引き上げて 100°C で 20 分間乾燥して接着層とした。次にこの接着層を形成させた VDT 保護フィルターを、実施例 7 7 で使

用した光触媒層の塗布溶液をイオン交換水で固形分含有量 10重量%になるよう希釈した溶液に浸漬し引き上げて同様に 100°Cで 20分間乾燥して光触媒コート VDT フィルターを得た。 (Sample. 6)

実施例 8 0 電話機ケース

実施例 7 7 で使用した接着層溶液をキシレンーイソプロパノール (50/50) 溶液を使用して固形分含有量 20重量%になるよう希釈した。この希釈溶液を岩田塗装機工業(株)製スプレーガン WIDE R 88 型で(株)日立製作所製 HIT-1 型電話機のケースにスプレー塗装した。100°Cで 20分間乾燥後、実施例 1 で使用した光触媒層の溶液をイオン交換水で固型分含有量 8重量%になるよう希釈した溶液を使用して、同様にスプレー塗装した。100°Cで 20分間乾燥して、光触媒を担持した電話機ケースを得た。 (Sample. 7)

実施例 8 1 眼鏡レンズ

(株)ニコン製眼鏡用レンズ NL70HCCTc (+) 1.00S0.00 (70mmΦ) に、シリコン含量 3重量%のアクリルーシリコン樹脂を 10重量% 含有するキシレンーイソプロパノール (50/50) 溶液にポリシロキサン (コルコート(株)製メチルシリケート 51) をアクリルーシリコン樹脂に対して 20重量% 混合し調製した溶液を使用して、実施例 7 9 と同様な浸漬法により接着層を形成させ、100°Cで 20分乾燥した。 室温下放冷後、光触媒層として酸化チタン含有量 15% の硝酸酸性チタニアゾルを酸化珪素含有量 15% の硝酸酸性シリカゾル中に、界面活性剤の存在下分散させ光触媒層の塗布溶液とした。この溶液を使用して、同じく浸漬法により上記接着層の表面に光触媒層を塗布し、100°Cで 20分乾燥して光触媒コート眼鏡用レンズを得た。 (Sample. 8)

実施例 8 2 カーテン

川島織物（株）製カーテン生地ホスピア（学校、病院用）を7 cm × 7 cmに切り出し、シリコン含有量3重量%のエポキシシリコン樹脂を15重量%キシレン／イソプロパノール（50／50）溶液にポリシロキサン（コルコート（株）製メチルシリケート51）をアクリル－シリコン樹脂に対して20重量%混合した溶液に含浸し引き上げて80°Cで120分間乾燥した。室温下放冷後、光触媒層として酸化チタン含有量10重量%のアンモニアアルカリ製チタニアゾルを酸化珪素含有量10重量%のシリカゾル中に、界面活性剤の存在下分散させた光触媒層の中に、前記接着層を形成させたカーテン生地を含浸させ引き上げて80°Cで120分間乾燥し、光触媒担持カーテン生地とした。（Sample. 9）

実施例83 不織布

日清紡（株）製コットン不織布（商品名 オルコス）の未晒品（目付重量50 g/m²）を7 cm × 7 cmに切り出し、シリコン含有量3重量%のアクリル－シリコン樹脂を25重量%キシレン／イソプロパノール（50／50）溶液にポリシロキサン（コルコート（株）製メチルシリケート51）をアクリル－シリコン樹脂に対して30重量%混合した溶液を、岩田塗装機工業（株）製スプレーガンWIDER 88型を使用して、スプレー塗布した。100°Cで30分乾燥後、実施例82で使用した光触媒層の溶液を使用して同様に塗布し、100°Cで30分乾燥して手術着、テーブルクロス、便座カバー、障子紙、育苗シート、食品包装材等に好適な光触媒担持コットン不織布を得た。（Sample. 10）

実施例84 傘用プリントポリエステル生地

市販の傘に使用されているプリントポリエステル生地を使用して、実施例83と同一の方法により、接着層と光触媒層を塗布した。光触媒層を担持したプリントポリエステル生地は生地の柄や風合いに殆ど変化のないものであった。（Sample. 11）

実施例 8 5 壁紙（織物クロス）

（株）サンゲツ製織物無地壁紙SG6758を使用して、実施例83と同一の方法により、接着層と光触媒層を塗布した。光触媒層を担持した織物壁紙は生地の風合いを殆ど損なうことのない良好な担持体であった。（Sample. 12）

実施例 8 6 アルミサッシ

7cm×7cmに切りだしたアルミサッシの板に、シリコン含量3重量%のアクリルーサリコン樹脂を25重量%含有するキシレンーイソプロパノール（50／50）溶液にポリシロキサン（コルコート（株）製メチルシリケート51）をアクリルーサリコン樹脂に対して30重量%混合した溶液をNo. 7のバーコーターで塗布し100°Cで60分乾燥して接着層とした。室温下放冷後、光触媒層として酸化チタン含有量20重量%の硝酸酸性チタニアゾルを酸化珪素含有量20%の硝酸酸性シリカゾル中に、界面活性剤の存在下分散させ光触媒層の塗布溶液とした。この溶液を使用して、同じくNo. 7のバーコータで上記接着層の表面に塗布し、130°Cで10分乾燥して光触媒担持のアルミ板とした。（Sample. 13）

実施例 8 7 ステンレス板

実施例86で使用した接着層溶液をキシレンーイソプロパノール（50／50）溶液で固形分含有量5重量%になるよう希釈した。この希釈溶液にSUS316製ステンレス板（厚さ0.2mm）を7cm×7cmに切りだした試料を浸漬し引き上げて静置後、120°Cで20分乾燥してステンレス板の表面に接着層を形成させた。次にこの接着層を形成させたステンレス板を、実施例86で使用した光触媒層の塗布溶液をイオン交換水で10重量%に希釈した溶液に浸漬し引き上げて同様に120°Cで20分乾燥して光触媒担持ステンレス板とした。（Sample. 14）

実施例 8 8 ブリキ板

シリコン含有量 20 重量% のアクリルーサリコン樹脂を 20 重量% 含有するキシレン溶液にポリシロキサン（コルコート（株）製メチルシリケート 51）をアクリルーサリコン樹脂に対して 30 重量% 混合し、イソプロパノール溶液で固形分として 20 重量% になるよう希釈した溶液に、7 cm × 7 cm に切りだした厚さ 0.1 mm のブリキ板を浸漬し、引き上げて 100 °C で 60 分乾燥して接着層とした。次にこの接着層を形成させたブリキ板を、実施例 8 6 で使用した光触媒層の塗布溶液をイオン交換水で 10 重量% に希釈した溶液に浸漬し引き上げて同様に 100 °C で 60 分乾燥して、光触媒担持ブリキ板とした。（Sample 15）

実施例 8 9 ブラインド

立川ブラインド工業（株）製のブラインド「シルキーカーテン」（スラット幅 15 mm タイプ）T-12（ホワイト）の幅 800 mm 高さ 700 mm のスラットを取り外し、シリコン含有量 3 重量% のアクリルーサリコン樹脂を 25 重量% 含有するキシレンーイソプロパノール（50/50）溶液にポリシロキサン（コルコート（株）製メチルシリケート 51）をアクリルーサリコン樹脂に対して 30 重量% 混合した溶液を、岩田塗装機工業（株）製スプレーガー WIDE R 88 型でスプレー塗布した。120 °C で 20 分乾燥後、実施例 8 6 で使用した光触媒層の溶液をイオン交換水で固形分含有量 8 重量% になるよう希釈した溶液を使用して、同様にスプレー塗装した。120 °C で 20 分間乾燥して光触媒を担持したブラインドを得た。（Sample 16）

実施例 9 0 プリント合板

7 cm × 7 cm に切りだした永大産業（株）製ネオウッド（2.5 mm 厚）プリント合板に、シリコン含有量 3 重量% のアクリルーサリコン樹脂を 25 重量% 含

有するキシレンーイソプロパノール（50／50）溶液にポリシロキサン（コルコート・（株）製メチルシリケート51）をアクリルーシリコン樹脂に対して30重量%混合した溶液をNo. 7のバーコーターで塗布し100°Cで30分乾燥して接着層とした。室温下放冷後、光触媒層として酸化チタン含有量20重量%の硝酸酸性チタニアゾルを酸化珪素含有量20%の硝酸酸性シリカゾル中に、界面活性剤の存在下分散させ光触媒層の塗布溶液とした。この溶液を使用して、同じくNo. 7のバーコータで上記接着層の表面に塗布し、100°Cで30分乾燥して光触媒担持プリント合板とした。（Sample. 17）

実施例9 1 合成木材

実施例9 0で使用した接着層溶液をキシレンーイソプロパノール（5.0／50）溶液で固形分含有量5重量%になるよう希釈した。この希釈溶液に積水化学工業（株）製エスロンネオランバーFFU-50を7cm×7cm×7cmに切り出した木材を浸漬し引き上げて静置後、100°Cで120分乾燥して合成木材の表面に接着層を形成させた。次にこの接着層を形成させた合成木材を、実施例9 0で使用した光触媒層の塗布溶液をイオン交換水で10重量%に希釈した溶液に浸漬し引き上げて、同様に100°Cで120分乾燥して光触媒担持合成木材とした。（Sample. 18）

実施例9 2 木製ドア

大建工業（株）製屋内用木製ドア彫刻ドア38型RC0202-IR6（オーク柄）を7cm×7cmの大きさに切り出し、シリコン含量3重量%のアクリルーシリコン樹脂を10重量%含有するキシレンーイソプロパノール（50／50）溶液にポリシロキサン（コルコート（株）製メチルシリケート51）をアクリルーシリコン樹脂に対して20重量%混合し調製した溶液を使用して、実施例9 1と同様な浸漬法により接着層を形成させ、100°Cで20分乾燥した。室温下放冷後、光触媒層として酸化チタン含有量5%の硝酸酸性チタニアゾルを酸化珪

素含有量 5 % の硝酸酸性シリカゾル中に、界面活性剤の存在下分散させ光触媒層の塗布溶液とした。この溶液を使用して、同じく浸漬法により上記接着層の表面に光触媒層を塗布し、100°Cで20分乾燥して光触媒コート木製ドア材とした。
。 (Sample. 19)

<光触媒活性の評価> Sample. 1~19 の試料を使用して、光触媒活性の評価を行い、表9に示す結果を得た。

表 9

| | 全光線 透過率 | アセトアルデヒド 分解活性 | サラダ油 分解活性 | 抗菌活性 | 初期 付着性 | 耐久性 |
|----------|------------|------------------|--------------|------|------------------------------|------|
| Sample 1 | 85 % | A | A | A | 10 点 | 10 点 |
| Sample 2 | 65 | B | A | - | 超音波洗 净10分 重量減少 5%以下 | 同左 |
| Sample 3 | 90 | B | B | A | 10 | 10 |
| Sample 4 | - | B | A | A | 10 | 10 |
| Sample 5 | 90 | A | A | A | 10 | 10 |
| Sample 6 | - | B | A | A | 10 | 10 |
| Sample 7 | - | B | A | A | 10 | 10 |
| Sample 8 | 95 | B | B | A | 10 | 10 |

表9(続き)

| | 全光線 透過率 | アセトアルデヒド 分解活性 | サラダ油 分解活性 | 抗菌活性 | 初期 付着性 | 耐久性 |
|-----------|------------|------------------|--------------|------|-----------|-----|
| Sample 9 | — | A | A | A | * 1 | * 1 |
| Sample 10 | — | A | A | A | * 1 | * 1 |
| Sample 11 | — | B | A | A | * 1 | * 1 |
| Sample 12 | — | B | A | A | * 1 | * 1 |
| Sample 13 | — | A | A | A | 1 0 | 1 0 |
| Sample 14 | — | B | A | A | 1 0 | 1 0 |
| Sample 15 | — | A | A | A | 1 0 | 1 0 |
| Sample 16 | — | B | A | B | 8 | 8 |
| Sample 17 | — | B | A | A | 8 | 8 |
| Sample 18 | — | A | A | A | 1 0 | 1 0 |
| Sample 19 | — | A | A | A | 1 0 | 1 0 |

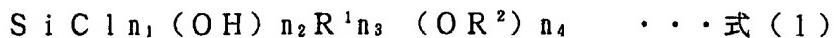
* 1 : 基盤目テープ法が使用できないため、粘着テープ面を走査型電子顕微鏡により観察したが、光触媒層の付着はなかった。

産業上の利用可能性：

以上のように、本発明の光触媒担持構造体は、高い光触媒活性を有し、しかも劣化しにくい耐久性の高い光触媒を担持したガラス、プラスチック、金属材料、布帛、木材および木質材料を、抗菌、脱臭、防汚等を目的として、レンズ、各種窓ガラス、粘着フィルム、化粧シート、壁紙、カーテン、ライトド等の各種建築材料やインテリア製品など、幅広い応用分野の製品に適用することができる。

請求の範囲

1. 光触媒層と担体との間に接着層を設けた構造を有する光触媒を担持した構造体において、接着層が、シリコン含有量2～60重量%のシリコン変性樹脂、コロイダルシリカを5～40重量%含有する樹脂、又は式(1)



[式中、R¹は(アミノ基、カルボキシル基、または塩素原子で置換されてもよい)炭素数1～8のアルキル基、R²は、炭素数1～8のアルキル基もしくはアルコキシ基で置換された炭素数1～8のアルキル基を表し、n₁は0から2の整数を表し、n₂及びn₃は0から3の整数を表し、n₄は2から4の整数であり、かつn₁+n₂+n₃+n₄=4を示す。]で表される化合物の重縮合反応生成物であるポリシロキサンを3～60重量%含有する樹脂であり、光触媒層が、金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルを25～95%含有する光触媒粒子複合体であることを特徴とする光触媒担持構造体。

2. 接着層のシリコン変性樹脂が、アクリルーサリコン樹脂である請求項1記載の光触媒担持構造体。

3. 接着層が、ポリシロキサンを含有する樹脂で、ポリシロキサンが、C₁～C₅のアルコキシ基を少なくとも1個有するシリコンアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物から生成されるものであることを特徴とする請求項1記載の光触媒担持構造体。

4. 接着層が、ポリシロキサンを含有するシリコン変性樹脂であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

5. 接着層が、コロイダルシリカを含有する樹脂で、コロイダルシリカの粒子径が、 10 nm 以下であることを特徴とする請求項1記載の光触媒担持構造体。
6. 接着層が、コロイダルシリカを含有するシリコン変性樹脂であることを特徴とする請求項1、2又は5記載の光触媒担持構造体。
7. 光触媒層中の金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルが、 150°C で乾燥後の比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である多孔性の金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルであり、珪素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、マグネシウム、ニオビウム、タンタラム、タンクステン、錫の中から選ばれた1種もしくは2種以上の金属の酸化物ゲルもしくは水酸化物のゲルからなるものであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の光触媒担持構造体。
8. 光触媒層は、2種以上の金属の酸化物ゲルもしくは水酸化物ゲルと光触媒からなる光触媒複合体であり、 20°C での導電率が $200\mu\text{s}/\text{cm}$ を示す沸騰水中に15分間浸漬した後のJIS K 5400に規定された碁盤目テープ法による付着性が評価点数6点以上であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の光触媒担持構造体。
9. 光触媒層が、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、ニオビウムの中から選ばれた1種もしくは2種以上の金属と珪素とからなり、 150°C で乾燥後の比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である多孔性の酸化物もしくは水酸化物のゲルと、光触媒からなる光触媒複合体であることを特徴とする請求項8に記載の光触媒担持構造体。
10. 光触媒層が、シリコン変性樹脂あるいはシラン化合物を10～50重量%、金属の酸化物もしくは水酸化物のゲルを固形分として15～85重量%、及び

光触媒を5～75重量%含むものである光触媒複合体であり、20°Cでの導電率が $200\ \mu\text{S}/\text{cm}$ を示す沸騰水中に15分間浸漬した後のJIS K 5400に規定された基盤目テープ法による付着性が評価点数6点以上であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

11. 光触媒層に含まれるシリコン変性樹脂あるいはシラン化合物が、アクリルシリコン樹脂、エポキシシリコン樹脂、または、シランカップリング剤であることを特徴とする請求項10に記載の光触媒担持構造体。

12. 接着層の厚さが、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

13. 光触媒層の厚さが、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

14. 接着層と光触媒層の合計の波長 $550\ \text{nm}$ の光の全光線透過率が70%以上であることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

15. 光触媒担持構造体が、紫外線強度 $3\ \text{mW}/\text{cm}^2$ のブラックライトの光を温度40°C、相対湿度90%のもとで500時間照射した後に、JIS K 5400の基盤目テープ法による付着性が評価点数6点以上であることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

16. 光触媒層とガラスとの間に接着層を設けた構造を有し、接着層及び光触媒層は、請求項1～15のいずれかに記載するものを使用することであることを特徴とする光触媒を担持したガラス。

17. 担体形状が、板状、管状、球状または繊維状であることを特徴とする請求項16記載の光触媒を担持したガラス。

18. 請求項16または17項記載の光触媒を担持したガラスを少なくとも一部に用いたインテリア製品。

19. 請求項16または17項記載の光触媒を担持したガラスを用いた眼鏡またはガラスレンズ。

20. 光触媒層とプラスチック成形体との間に接着層を設けた構造を有し、接着層及び光触媒層は請求項1～15のいずれかに記載するものを使用するものであることを特徴とする光触媒を担持したプラスチック成形体。

21. 形状が、板状、管状、球状、繊維状、フィルム状であることを特徴とする請求項20に記載の光触媒を担持したプラスチック成形体。

22. 請求項20または21に記載の光触媒を担持したプラスチック成形体を少なくとも一部に用いた建築資材。

23. 請求項20または21に記載の光触媒を担持したプラスチック成形体を少なくとも一部に用いたインテリア製品。

24. 請求項20または21に記載の光触媒を担持したプラスチック成形体を少なくとも一部に用いた電気機器。

25. 請求項20または21に記載の光触媒を担持したプラスチック成形体を少

なくとも一部に用いた家具。

26. 請求項20または21に記載の光触媒を担持したプラスチック成形体を少なくとも一部に用いた玩具。

27. 請求項20または21に記載の光触媒を担持したプラスチックフィルムの裏面に粘着剤を塗布して得られる粘着フィルム。

28. 光触媒層と担体との間に接着層を設けた構造を有し、接着層及び光触媒層は請求項1～13または15のいずれかに記載するものを使用するものであることを特徴とする光触媒担持布帛。

29. 請求項28に記載の光触媒を担持した布帛を少なくとも一部に用いた家具ならびに家庭用品。

30. 請求項28に記載の光触媒を担持した布帛を少なくとも一部に用いたインテリア製品。

31. 請求項28に記載の光触媒を担持した布帛を少なくとも一部に用いた玩具。

32. 光触媒層と金属との間に接着層を設けた構造を有し、接着層及び光触媒層は請求項1～13または15のいずれかに記載するものを使用するものであることを特徴とする光触媒を担持した金属。

33. 担体形状が、板状、管状、球状、繊維状、シート状であることを特徴とする請求項32に記載の光触媒を担持した金属。

3 4. 請求項 3 2 または 3 3 に記載の光触媒を担持した金属を少なくとも一部に用いた建築資材。

3 5. 請求項 3 2 または 3 3 に記載の光触媒を担持した金属を少なくとも一部に用いたインテリア製品。

3 6. 請求項 3 2 または 3 3 に記載の光触媒を担持した金属を用いたサッシ。

3 7. 請求項 3 2 または 3 3 に記載の光触媒を担持した金属を用いたブラインド。

3 8. 光触媒層と木材および木質材料との間に接着層を設けた構造を有し、接着層及び光触媒層は、請求項 1 ~ 1 3 または 1 5 のいずれかに記載するものからなるものであることを特徴とする光触媒を担持した木材および木質材料。

3 9. 担体形状が、板状、柱状、球状またはシート状であることを特徴とする請求項 3 8 に記載の光触媒を担持した木材および木質材料。

4 0. 請求項 3 8 または 3 9 に記載の光触媒を担持した木材および木質材料を少なくとも一部に用いた内装材。

4 1. 請求項 3 8 または 3 9 に記載の光触媒を担持した木材および木質材料を少なくとも一部に用いたインテリア製品。

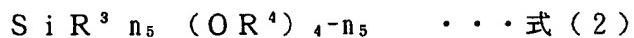
4 2. 請求項 3 8 または 3 9 に記載の光触媒を担持した木材および木質材料を用いた木工品。

4 3. 請求項 3 8 または 3 9 に記載の光触媒を担持した木材および木質材料を用

いた家具。

4 4. シリコン化合物を 0. 0 0 1 ~ 5 重量%、金属の酸化物および／または水酸化物のゾルを固体分として 0. 1 ~ 3 0 重量%、並びに光触媒粉末および／またはゾルを固体分として 0. 1 ~ 3 0 重量%含有することを特徴とする光触媒塗布液。

4 5. シリコン化合物が、一般式（2）



[但し、式中、R³は、（アミノ基、塩素原子、もしくはカルボキシル基で置換されてもよい）炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表し、R⁴は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基またはアルコキシ基で置換された炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表し、n₅は 0, 1, 2, 3 のいずれかの数を表す。] で表されるアルコキシシラン類またはそれらの加水分解生成物の 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 4 4 に記載の光触媒塗布液。

4 6. 金属の酸化物および／または水酸化物のゾルが、珪素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、ニオビウム、タンタラム、マグネシウム、タングステンおよび錫からなる群から選ばれた金属の酸化物および／または水酸化物のゾルで、150 °C で乾燥後の比表面積が 5 0 m² / g 以上のゾルからなるものであることを特徴とする請求項 4 4 に記載の光触媒塗布液。

4 7. シリコン化合物が、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランおよびそれらの加水分解生成物からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする請求項 4 4 に記載の光触媒塗布液。

4 8. 光触媒層と担体との間に接着層を設けた光触媒担持構造体を製造するためのコーティング剤において、（1）担体の上に塗布する接着層の塗布液として、シリコン含有量2～60重量%のシリコン変性樹脂、ポリシロキサンを3～60重量%含有する樹脂、またはコロイダルシリカを5～40重量%含有する樹脂を樹脂固体分として1～50重量%含む溶液からなる塗布液と、（2）接着層の上に塗布する光触媒層の塗布液として、シリコン化合物を0.001～5重量%、金属の酸化物および／または水酸化物のゾルを固体分として0.1～30重量%、および光触媒の粉末および／またはゾルを固体分として0.1～30重量%を含む液からなる塗布液の2種の塗布液により構成されるものであることを特徴とする光触媒コーティング剤。

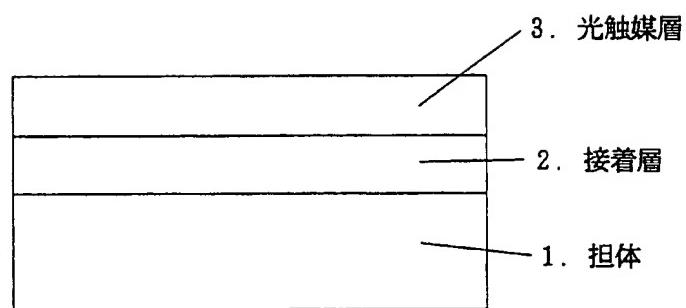
4 9. 接着層の塗布液中に含まれる樹脂が、ポリシロキサンを含有する樹脂であり、かつ、ポリシロキサンが炭素数1～5のアルコキシ基を有するアルコキシリランの加水分解物あるいは該加水分解物から生成されるものであることを特徴とする請求項4 8に記載の光触媒コーティング剤。

5 0. 接着層の塗布液中に含まれる樹脂が、コロイダルシリカを含有する樹脂であり、かつ、コロイダルシリカの粒子径が、10ナノメーター以下であることを特徴とする請求項4 8記載の光触媒コーティング剤。

5 1. 接着層の塗布液中に含まれる樹脂が、ポリシロキサンを含有するシリコン変性樹脂であることを特徴とする請求項4 8に記載の光触媒コーティング剤。

5 2. 接着層の塗布液中に含まれる樹脂が、コロイダルシリカを含有するシリコン変性樹脂であることを特徴とする請求項4 8に記載の光触媒コーティング剤。

第1図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ B01J35/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ B01J35/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | |
|---------------------------|-------------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926 - 1996 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971 - 1996 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| A | JP, 7-232080, A (TOTO Ltd.), September 5, 1995 (05. 09. 95), Claim; page 4, column 6, lines 30 to 45; page 5, column 7, lines 6 to 25 (Family: none) | 1, 7, 12, 13, 16, 32, 33, 38-40, 43 |
| A | JP, 4-307066, A (TOTO Ltd.), October 29, 1992 (29. 10. 92), Claim 1; page 2, column 2, lines 10 to 19 (Family: none) | 16-18, 21, 23, 40, 41 |
| A | JP, 7-168001, A (Nikon Corp.), July 4, 1995 (04. 07. 95), Page 3, column 4, lines 8 to 12 (Family: none) | 19 |
| A | JP, 6-315614, A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), November 15, 1994 (15. 11. 94), Claim 3; page 5, column 7, lines 19 to 33 & EP, 614682, A1 | 22, 34 |
| A | JP, 8-7643, A (Mitsui Mining & Smelting Co., | 24, 35 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
September 10, 1996 (10. 09. 96)Date of mailing of the international search report
September 24, 1996 (24. 09. 96)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.Authorized officer
Telephone No.